

Radikalische Copolymerisation eines Glucose-Derivats mit Vinylfettsäureestern und Vinylethern

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Daniela Marutzky geb. Boltres
aus Târgoviște, Rumänien

1. Referent: Prof. Dr. K. Buchholz

2. Referent: Prof. Dr. H. Menzel

eingereicht am: 26.02.2004

mündliche Prüfung am: 5.05.2004

Druckjahr: 2004

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit der Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

- D. Boltres, K. Buchholz: *New Saccharide-Polymers based on D-Glucono-d-Lactone*, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, 27. Februar-1. März 2003, Macromol. Chem. Phys. **204**, (Special Issue), p F58-F59 (2003)
- D. Boltres, K. Buchholz: *Neuartige Saccharidpolymere zur Anwendung als Klebe- und Bindemittel*, GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, 5. Tagung Bauchemie in München, 9./10. Oktober 2003, Posternummer BAU-BIN-010, GDCh-Monographie Band 27 "Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis", p 176-182 (2003)

Publikationen

- D. Boltres, B. Schmalbruch, K. Buchholz: *Saccharide Polymers 6*, eingereicht bei Macromol. Chem. Phys. (2004)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis Dezember 2003 am Institut für Technische Chemie, Abteilung Technologie der Kohlenhydrate der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Buchholz angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	3
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Radikalische Polymerisation	5
2.1.1	Copolymerisations-Parameter	7
2.1.2	Q-e-Schema	10
2.2	Spezielle Probleme bei der Polymerisation der Zuckerderivate	11
2.3	Strukturanalyse und Charakterisierung der Polymere	12
2.3.1	NMR-Spektroskopie	12
2.3.2	FT-IR-Spektroskopie	13
2.3.3	Polarimetrie- Bestimmung der optischen Aktivität	15
2.3.4	Elementaranalyse	17
2.3.5	Bestimmung des Molekulargewichts durch Gelchromatographie (Size Exclusion Chromatographie) -Multi Angle Laser Light Scattering (SEC-MALLS)	18
2.3.6	Viskosimetrie; Mark-Houwink-Beziehung	22
2.3.7	Bestimmung der Glastemperatur und des Schmelzbereichs	25
2.3.8	Molecular Modelling	27
2.3.9	Oberflächenspannung	29
2.3.10	Klebende Eigenschaften	31

3	Ergebnisse und Diskussion	36
3.1	Monomersynthese	36
3.1.1	Synthese von 2,4,6-Tri- <i>O</i> -acetyl-3-deoxy-D- <i>erythro</i> -hex-2-enono-1,5-lacton, GEL (1)	36
3.1.2	Synthese von 2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-galactopyranosyl- (1 \rightarrow 4)-2,6-di- <i>O</i> -acetyl-3-deoxy-D- <i>erythro</i> -hex-2-enono-1,5-lacton, LL (5)	37
3.2	Radikalische Copolymerisation des GEL mit Itaconsäurederivaten	38
3.3	Radikalische Copolymerisation des GEL mit Vinylestern	40
3.3.1	Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinylbutyrat	40
3.3.2	Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinyldecanoat	48
3.3.3	Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinyllaurat	50
3.3.4	Radikalische Copolymerisation des GEL mit Vinylstearat	60
3.4	Terpolymere des GEL	71
3.5	Mark-Houwink-Beziehung des Systems GEL / Butylvinylether	75
3.6	Eigenschaften der entschützten Copolymere des GEL	80
3.7	Versuche zur Emulsionspolymerisation des GEL	88
3.8	Radikalische Copolymerisation des LL	91
3.9	Untersuchung der klebenden Eigenschaften der GEL-Copolymeren	97
4	Zusammenfassung und Ausblick	102
5	Experimenteller Teil	109
5.1	Arbeitsmittel und Geräte	109
5.2	Monomersynthese	112
5.2.1	2,4,6-Tri- <i>O</i> -acetyl-3-deoxy-D- <i>erythro</i> -hex-2-enono-1,5-lacton, GEL (1)	112
5.2.2	2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,6-di- <i>O</i> -acetyl-3-deoxy-D- <i>erythro</i> -hex-2-enono-1,5-lacton, LL (5)	113
5.3	Allgemeine Durchführungen der Polymerisation	114

5.3.1	Substanzpolymerisation	114
5.3.2	Lösungspolymerisation	114
5.3.3	Emulsionspolymerisation	114
5.4	Polymere des GEL	115
5.4.1	Einsatz, Aufreinigungsdaten, Ausbeute und Farbe der Copolymere . .	115
5.4.2	Poly[(GEL)-co-(Itaconsäuredimethylester)]	117
5.4.3	Poly[(GEL)-co-(Itaconsäureanhydrid)]	117
5.4.4	Poly[(GEL)-co-(Vinylbutyrat)]	118
5.4.5	Poly[(GEL)-co-(Vinyldecanoat)]	119
5.4.6	Poly[(GEL)-co-(Vinyl Laurat)]	120
5.4.7	Poly[(GEL)-co-(Vinylstearat)]	121
5.4.8	Poly[(GEL)-co-(Butylvinylether)]	123
5.4.9	Poly[(GEL)-(Vinyl Laurat)-(Vinylstearat)]	124
5.4.10	H2 und H3, Hydrolysate der Cop. D9 bzw. D11	125
5.4.11	H1, Hydrolysat des Cop. E7	125
5.4.12	Hydrolysat [(GEL)-co-(Vinylpyrrolidon)]	126
5.5	Copolymere des LL	127
5.5.1	Poly[(LL)-co-(Vinyl Laurat)]	127
5.5.2	Poly[(LL)-co-(Vinylstearat)]	128
5.5.3	Poly[(LL)-co-(Butylvinylether)]	129
5.5.4	Poly[(LL)-co-(Vinylpyrrolidon)]	130

Abkürzungen

a = Mark-Houwink- Koeffizient

A = Absorption

A = Grenzfläche

A_2, A_3 = 2. bzw. 3. Virialkoeffizient

c = Konzentration [g/ cm³]

C_I = Übertragungskonstante des Initiators

C_M = Übertragungskonstante des Monomeren

C_S = Übertragungskonstante des Lösungsmittels

e = relatives Maß für die Polarität des Monomeren

$E\%$ = Elementaranalyse, Elementgehalt [wt-%]

f = effektiver Bruchteil der Primärradikale, die zum Wachstum weiterreagieren

g = Erdbeschleunigung

G = freie Enthalpie

h = Höhe des Tropfens

k = optische Konstante

k_D = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

k_A = Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs

k_w = Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschritts

l = Länge der Küvette [dm]

$[I]$ = Initiatorkonzentration

I_0 = Licht-Intesität des eingestrahnten Lichts

I = Licht-Intensitäten nach dem Probendurchgang

I_Θ = Streulichtintensität der Lösung beim Winkel Θ

I_Θ^{LM} = Streulicht des Lösungsmittels beim Winkel Θ

m = Masse der Kettensubstanz

$[M]$ = Monomerkonzentration

m_1 = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Copolymer

m_2 = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Copolymer

$[M_1]$ = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Ausgangsgemisch

$[M_2]$ = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Ausgangsgemisch

\overline{M}_n = Zahlenmittelwert der Molmasse

\overline{M}_w = gewichtsmittlere Molmasse

\overline{M}_z = z-Mittelwert der Molmasse

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

dn/dc = spezifisches Brechungsindexinkrement des Polymeren

N_L = Avogadro Zahl

P = Druck

ΔP = Druckdifferenz zwischen Tropfeninnerem und Außenmedium

Q = relatives Maß für die Resonanzstabilisierung des Monomeren

r = Abstand des Detektors vom Streuvolumen V

r_1, r_2 = Copolymerisationsparamter des Monomeren 1, bzw. des Monomeren 2

$r_{i,j}$ = interatomare Distanz

$\langle r_g^2 \rangle_z^{1/2}$ = z-Mittelwert des mittleren Trägheitsradius

R_Θ = Excess-Rayleigh-Verhältnis

$[S]$ = Konzentration des Lösungsmittels

T = Temperatur

T = Transmission

T_g = Glasübergangstemperatur

T_m = Schmelztemperatur

T_p = Maximum eines Peaks

V = Volumen der gelösten Partikel

$V_{äqui}$ = äquivalentes Volumen

V_L = Volumen der Lösung

w_e = Massenbruch des betrachteten Elementes

α = gemessene optische Drehung [Grad]

$[\alpha]_\lambda^T$ = spezifische optische Drehung [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$]

γ = Grenzflächenspannung

$[\eta]$ = Intrinsische Viskosität (Grenzviskosität, Staudinger-Index)

η_{red} = reduzierte Viskosität

η_{rel} = relative Viskosität

η_{sp} = spezifische Viskosität

$\rho_{äqui}$ = mittlere äquivalente Knäuelichte

λ_0 = Wellenlänge des eingestrahnten Lichts

ρ = Dichte der Polymerlösung

$\rho_{außen}$ = Dichte des Außenmediums (Luft oder ein Lösungsmittel)

$[\Phi]_\lambda^T$ = molare Drehung [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$]

σ = Oberflächenspannung

Ac = Acetylgruppe

AIBN = Azobisisobutyronitril

Bn = Benzylgruppe

BOP = Dibenzoylperoxid

BVE = Butylvinylether

Bz = Benzoylgruppe

DMI = Dimethylitaconat

DTBP = Di-*tert*-butylperoxid

GEL = 2,4,6-Tri-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton

ITA = Itaconsäureanhydrid

LL = 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid-(1 \rightarrow 4)-2,6-Di-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton

VAc = Vinylacetat

VBu = Vinylbutyrat

VDe = Vinyldecanoat

VLa = Vinyl Laurat

VPy = N-Vinylpyrrolidon

VSt = Vinylstearat

PVBu = Polyvinylbutyrat

PVLa = Polyvinyl Laurat

PVPy = Polyvinylpyrrolidon

PVSt = Polyvinylstearat

SDS = Sodiumdodecylsulfat

DDK = Dynamische Differenzkalorimetrie

DEPT = Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer

DSC = Differential Scanning Calorimetry

EA = Elementar-Analyse

FT-IR = Fourier-Transformation-Infrarot

GPC = Gelpermeationschromatographie

MALLS = Multi Angle Laser Light Scattering

NMR = Nuclear Magnetic Resonance

SEC = Size Exclusion Chromatography

Kapitel 1

Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe sind Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, die für industrielle Zwecke genutzt werden können. Sie erfüllen unterschiedliche Zwecke bei der Energiegewinnung, der Anwendung und der chemischen Modifizierung zu verschiedenen Produkten. Die nachwachsenden Rohstoffe bilden eine Alternative zu petrochemischen Erzeugnissen, so dass ihre Bedeutung für die Industrie in den letzten Jahrzehnten zugenommen hat [1].

In der Tabelle 1.1 sind einige Eigenschaften der fossilen Rohstoffe denen der nachwachsenden Rohstoffe gegenübergestellt.

Tabelle 1.1: Vergleich fossiler Rohstoffe und nachwachsender Rohstoffe [1]

	Erdöl	Nachwachsende Rohstoffe
Verfügbarkeit	begrenzt	unbegrenzt
Nachhaltigkeit	nein	geeignet
Derivatisierungsmöglichkeit	große Flexibilität	weniger Möglichkeiten, aber die Natur liefert viele Derivate
Klimaproblem	erzeugt CO ₂	wenig Einfluss, bindet CO ₂ beim Nachwachsen, geschlossener Zyklus

Weitere Vorteile der Anwendung der nachwachsenden Rohstoffe sind ihre nahezu unbegrenzte Vielfalt, und die Gegebenheit, dass die Produktion in jedem Land, auch in denen mit niedrigem technologischen Standard, stattfinden kann.

Die Nutzung einiger Rohstoffen ist seit langem bekannt. Stärke aus Kartoffeln und Weizen,

Zucker aus Zuckerrüben, Fasern aus Hanf und Baumwolle, Öl aus Raps und Sonnenblumen, Ethanol aus Getreide sind nur wenige Beispiele von Produkten, die im Laufe der Jahrhunderte ihren Platz in der globalen Wirtschaft gefunden haben. Die moderne Industrie braucht aber Produkte für Materialien mit gewünschten, vorgegebenen Eigenschaften. Die Herstellung passender Derivate aus nachwachsenden Rohstoffen ist eine grosse Herausforderung für die gegenwärtigen Forschung.

Der Kunststoffmarkt wird von Produkten aus Erdöl-Derivaten dominiert (Abb. 1.1). In der Forschung gibt es Tendenzen zu neuen Lösungen der Herstellung von Polymeren aus nachwachsenden Rohstoffen. Pflanzliche Polymere wie z. B. Cellulose und Stärke ergeben sich aus der Natur selbst, Derivate erweitern die Anwendungsmöglichkeiten.

Auf Grund ihrer grossen Menge, Reinheit und kostengünstigen Gewinnung haben die Kohlenhydrate einen wichtigen Platz im Bereich nachwachsender Rohstoffe [3, 4]. Mono-, Oligo- oder Polysaccharide lassen sich vielseitig verwenden. Erfolgreiche Versuche zur Herstellung von Polymeren auf Kohlenhydrat-Basis wurden schon vielfach unternommen [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Verschiedene Typen von Polymeren aus Sacchariden sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Die neuen Polymere zeigen interessante Eigenschaften, die sie als tauglich für die Anwendung als Tenside, als Materialien im Pharma-, Medizin und Kosmetikbereich oder als Klebstoffe ausweisen [14].

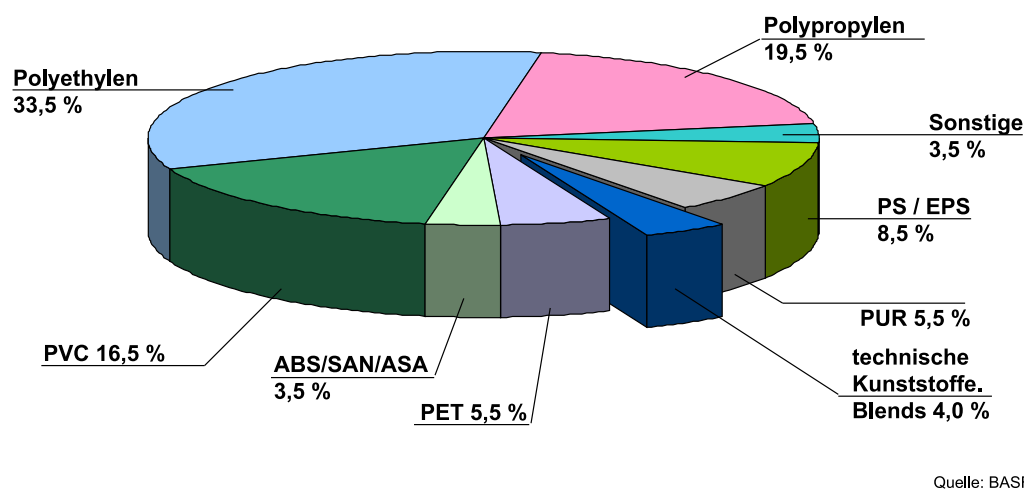


Abbildung 1.1: Weltproduktion von Kunststoffen aufgliedert nach Kunststoffarten 2002 (Tonnage in Prozent) [2]

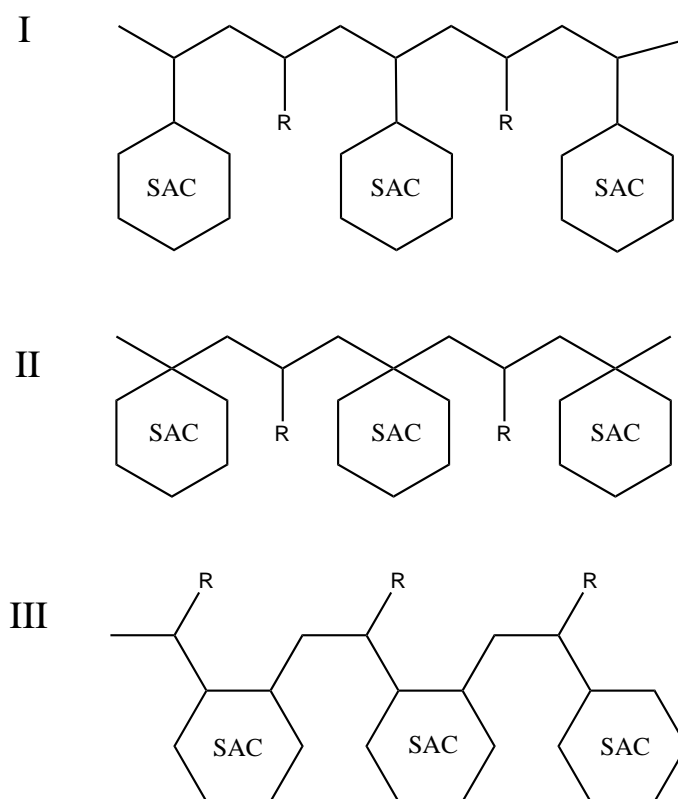


Abbildung 1.2: Strukturen saccharidhaltiger Copolymere: I Polyvinylsaccharide; II Copolymere mit C-C-Hauptkette, in die ein Kohlenstoffatom eines Saccharids integriert ist; III Copolymere mit C-C-Hauptkette, in die zwei Kohlenstoffatome eines Saccharids integriert sind.

1.1 Aufgabenstellung

Monomere, die als ungesättigte Derivate von natürlichen Sacchariden hergestellt worden sind, erfordern überwiegend aufwendige Synthesen mit geringer Ausbeute. Aus diesem Grund sind sie wirtschaftlich meist nicht nutzbar. In dieser Arbeit dagegen wurde ein Derivat des Glucono- δ -lacton (ein Glucono-En-Lacton, 2,4,6-Tri-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, GEL) benutzt, das mit genügender Reinheit in hoher Ausbeute ($\sim 90\%$) in einem Reaktionsschritt herstellbar ist. Da Glucono- δ -lacton aus Glucose durch ein biotechnologisches Verfahren gewonnen und günstig zu erhalten ist, und da die Synthese des Derivats in einem Schritt ohne großen Aufwand abläuft, ist dieses Derivat für mögliche Anwendungen in der Industrie besonders interessant.

Die Struktur der entstehenden Polymere sind vom Typ III in Abbildung 1.2. Das Integrieren der beiden Kohlenstoffatome des Saccharidrings in die Hauptkette verleiht dem Polymer

Steifigkeit in der Hauptkette, die sich in den rheologischen Eigenschaften widerspiegelt. Allerdings lassen sich keine Homopolymeren aus diesem Baustein herstellen. Der große Vorteil von Copolymeren dieses Derivats gegenüber reinen Biopolymeren wie z.B. Cellulose, Dextranen und Stärke liegt in der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten bei ihrer Herstellung. Vorherige Untersuchungen der radikalischen Polymerisation von GEL mit N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat zeigten interessante Anwendungsmöglichkeiten [15, 16].

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von neuen Copolymeren des GEL mit unterschiedlichen Alkanseitenketten, die insbesondere adhäsive Eigenschaften vermitteln sollen, durch radikalische Polymerisation. Bei den Copolymerisationsreaktionen sollten kommerziell erhältliche Vinylverbindungen wie Fettsäurevinylester mit Seitenketten von 4 bis 18 C-Atomen und Derivate von Itaconsäure verwendet werden. Diese Comonomere haben den Vorteil, dass auch sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können. Zum Vergleich mit Copolymeren des GEL wurden auch Copolymerisationsreaktionen eines weiteren Saccharidmonomeren, und zwar eines ungesättigten Disaccharidderivates des Lactobionolactons, (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid-(1 \rightarrow 4)-2,6-di-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, LL) untersucht.

Zum Copolymerisationsverhalten des GEL mit den genannten Comonomeren sollten kinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Untersuchung der Struktur der Copolymere im Zusammenhang mit Konstitution, Konfiguration und Konformation. Durch Polymercharakterisierung sollten tendenziell Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgezeigt werden. Darüber hinaus wurden, insbesondere mit Vinyl Laurat, Versuche zum Scale up durchgeführt, um einen Industriepartner hinreichend Material für anwendungstechnische Untersuchungen zur Verfügung zu stellen.

Die Copolymere sollten zwecks Anwendung speziell als Klebstoffe getestet werden.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

2.1 Radikalische Polymerisation

Die Umwandlung der Monomere in Polymere lässt sich nach Mechanismus der Reaktion und Struktur des Polymers in verschiedenen Kategorien unterteilen. Man unterscheidet dabei die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition, wobei je nach Art der aktiven Komponente zwischen anionisch, kationisch, metalkomplekxkatalysierter und radikalischer Polymerisation unterschieden wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die radikalische Polymerisation von ungesättigten Monomeren untersucht. Radikalische Kettenpolymerisation lässt sich nach folgendem Ablauf beschreiben: Startreaktion, Wachstumsreaktion, Abbruchreaktion.

Die Initiierung der Polymerisation kann außer durch thermischen Zerfall eines Initiators rein thermisch, durch Bestrahlung oder durch Elektrolyse erfolgen. Für ideale Bedingungen ergibt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit:

$$v_{Br} = k_w[M][I]^{1/2}\left(\frac{fk_D}{k_A}\right)^{1/2} \quad (2.1)$$

k_w = Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschritts

$[I]$ = Initiatorkonzentration

$[M]$ = Monomerkonzentration

k_D = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

k_A = Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs

f = effektiver Bruchteil der Primärradikale, die zum Wachstum weiterreagieren

Die Polymerisationsgeschwindigkeit soll mit steigender Temperatur, steigender Monomerkonzentration und mit der Wurzel der Initiatorkonzentration zunehmen. Aufgrund von Phänomenen und Effekten wie Dead-End-Polymerisation, Gel-Effekt, Glas-Effekt, usw., weicht die reale Geschwindigkeit von Gleichung 2.1 ab. Die Reaktivität der Monomere in einer radikalischen Polymerisation hängt von ihrer Struktur und von Substitutionseffekten an der Doppelbindungen ab. Bei monosubstituierten Ethylenderivaten $\text{CH}_2=\text{CHR}$ erfolgt die Anlagerung um so leichter, je stärker resonanzstabilisiert das entsprechende Radikal ist. Die leichter zur Polymerisation anregbaren Monomere ergeben in der Regel die stabileren Radikale und umgekehrt. In der folgenden Reihe nimmt die Resonanzstabilisierung mit R ab, gleichzeitig auch mit einigen Ausnahmen, die Polymerisierbarkeit [17, 18]:



1,1-Disubstituierte Monomere vom Typ $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ sind tendenziell reaktiver als $\text{CH}_2=\text{CHR}$ Monomere wegen einer stärkeren Resonanzstabilisierung des Makroradikals durch Wechselwirkungen mit beiden Substituenten. Andererseits sind die 1,2-disubstituierten und 1,1,2-trisubstituierten Monomere weniger reaktiv als monosubstituierte, wenn sterischer Hinderung dominiert und die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung herabgesetzt wird [18].

Die Art des gewählten Initiators spielt auch eine Rolle für den Reaktionsverlauf. Der Zerfall des Initiators kann wie im Fall von Dibenzoylperoxid (BOP) vom Lösungsmittel abhängig sein. Der Zerfall von Azobisisobutyronitril (AIBN) wird dagegen weniger vom Lösungsmittel beeinflusst. Beide Initiatoren weisen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit auf. Die Startreaktion ist somit keine einfache Funktion der Initiatormenge. Ein schneller Zerfall des Initiators muss nicht eine schnelle Polymerisation ergeben. BOP zum Beispiel zerfällt in Benzol tausend mal schneller als Cyclohexylhydroperoxid, beschleunigt die Styrolpolymerisation aber nur 5 mal stärker [18]. Der gewählte Initiator kann neben der Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Konstitution der entstehenden Polymere beeinflussen. Die kinetische Kettenlänge ist definiert als Zahl der Monomermoleküle, die durch ein Initiatorradikal polymerisiert werden. Sie ist das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit zur Summe aller Abbruchreaktionen:

$$\nu = \frac{v_{Br}}{\sum v_A} = \frac{k_w}{(2fk_Dk_A)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (2.2)$$

Für den Polymerisationsgrad gilt dann:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{1}{k} \frac{2(k_Afk_D)^{1/2}}{k_w} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} \quad (2.3)$$

k = abbruchabhängige Proportionalitätskonstante ($k = 1$ für reine Disproportionierung und $k = 2$ für reinen Kombinationsabbruch). Unter Berücksichtigung aller Übertragungsreaktionen lässt sich für den mittleren Polymerisationsgrad folgende Gleichung schreiben:

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{1}{k} \frac{2(k_A f k_D)^{1/2}}{k_w} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (2.4)$$

C_M = Übertragungskonstante des Monomeren

C_I = Übertragungskonstante des Initiators

C_S = Übertragungskonstante des Lösungsmittels

$[S]$ = Konzentration des Lösungsmittels

2.1.1 Copolymerisations-Parameter

Unter der Annahme, dass die Reaktivität der Radikale unabhängig von der Kettenlänge ist und nur durch die letzte Einheit bestimmt wird, sind für eine Copolymerisation vier unterschiedliche Wachstumsreaktionen möglich [19, 20].

Die Copolymerisationsparameter sind als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante eines Monomerradikals mit eigenem Monomer (Homowachstum) zu der Geschwindigkeitskonstante mit einem fremden Monomer (Kreuzwachstum) definiert [17].

$$r = \frac{k_{Homowachstum}}{k_{Kreuzwachstum}} \quad (2.5)$$

Die Copolymerisationsparameter messen die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung an eine gegebene aktive Spezies. Unter den Bedingungen des quasi stationären Zustandes, $k_{21}[M_2^\bullet][M_1] = k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$, und mit dem Terminal-Modell, gilt für die Abnahme von M_1 und M_2 in der Ausgangsmischung:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1^\bullet] + k_{21}[M_1][M_2^\bullet] \quad (2.6)$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2][M_2^\bullet] + k_{12}[M_2][M_1^\bullet] \quad (2.7)$$

Durch die Division der letzten Gleichungen erhält man die Lewis-Mayo-Gleichung:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \quad (2.8)$$

m_1 = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Copolymer

m_2 = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Copolymer

$[M_1]$ = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Ausgangsgemisch

$[M_2]$ = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Ausgangsgemisch

Die Gleichung 2.8 ist nur bei kleinen Umsätzen gültig ($U < 5\%$).

Durch Einsetzen von $f = m_1/m_2$ und $F = M_1/M_2$ in Gleichung 2.8 haben Fineman und Ross die folgenden linearisierten Gleichungen aufgestellt:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (2.9)$$

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (2.10)$$

Die Auftragung von $F(f-1)/f$ gegen (F^2/f) und von $(f-1)/F$ gegen (f/F^2) liefert Geraden, aus denen r_1 und r_2 graphisch ermittelt werden kann [21]. Wegen ungleicher Gewichtung der experimentellen Werten in den Fineman-Ross-Gleichungen haben Kelen und Tüdös ein willkürliche Konstante, α , eingeführt [22, 23, 24]:

$$\alpha = \sqrt{H_{max}H_{min}} \quad (2.11)$$

Es ergibt sich dann folgende Gleichung,

$$\frac{G}{(H+\alpha)} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \frac{H}{(H+\alpha)} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.12)$$

wobei

$$G = (f-1) \frac{F}{f} \quad (2.13)$$

$$H = \frac{F^2}{f} \quad (2.14)$$

ist.

Durch graphische Auftragung von $G/(\alpha+H)$ gegen $H/(\alpha+H)$ können r_1 und r_2 bestimmt werden. Die Kelen-Tüdös-Gleichungen sind über größere Umsatzintervalle anwendbar als die Fineman-Ross-Gleichungen und ergeben eine größere Genauigkeit der Resultate [18, 22]. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter gibt es auch andere Methoden (z.B. integrierte Copolymerisationsgleichungen, die Methoden von Van der Meer und von Watts [18, 25, 26, 27]), auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Der Aufbau und die Struktur eines Copolymeren lassen sich durch die Werte für r_1 und r_2 bestimmen (Tab. 2.1). Wird die Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung von der Monomerkonzentration im Ansatz aufgetragen, erhält man charakteristische Kurven, die so genannten "Copolymerisationsdiagramme".

Tabelle 2.1: Auswirkung verschiedener Kombinationen von Copolymerisationsparametern

Situation	Copolymerisation	Kurvenverlauf
$r_1, r_2 \cong 0$	alternierend	Parallelgerade zur Abzisse (50 mol-% M_1 in Copolymer)
$r_1, r_2 < 1$	statistisch	S-Kurve mit Azeotropinienschnittpunkt
$r_1, r_2 = 1$	ideal	Azeotroplinie
$r_1 > 1, r_2 < 1$ oder $r_1 < 1, r_2 > 1$	statistisch	Kurve ohne Schnittpunkt mit Azeotroplinie
$r_1, r_2 > 1$	Blockcopolymerisation	S-Kurve mit Azeotropinienschnittpunkt
$r_1, r_2 = \infty$	keine Copolymerisation	———

Die Copolymerisationsparameter stellen relative Reaktivitäten für ein gegebenes System dar:

Monomer A/ Monomer B/ Initiator/ Temperatur

Sie müssen für jedes System speziell bestimmt werden. Es wurde festgestellt, dass die Copolymerisationsparameter eines Systems von dem verwendeten Verfahren (Polymerisation in Substanz, Lösung, Emulsion, usw.) unabhängig, jedoch von der Art der Kettenträger (radikalische, anionisch, kationisch) abhängig sind [17, 19]. In manchen Fällen nicht-homogener Systeme wurde ein Einfluß der gewählten Reaktionsbedingungen auf die Copolymerisationsparameter festgestellt [19]. Die Copolymerisation hängt nicht nur von der Polarität des Monomeren und der Radikalstabilität ab, sondern auch vom Lösungsmittel, sowie von Temperatur, Druck und Phasenverhältnissen. Im Fall der Assoziation von Monomeren, der Adsorption des Monomers an ausgefallene Polymere, sowie von Löslichkeitsunterschieden in verschiedenen Phasen kann sich die relative Monomerkonzentration am Reaktionsort ändern [18]. Die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter ist normalerweise von der Differenz der Aktivierungsenergien von Homo- und Kreuzwachstum über die Arrhenius-Gleichungen gegeben [19, 18].

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgt in dieser Arbeit durch Auswertung der Polymerisation bei verschiedenen Monomerverhältnissen, bei niedrigen Umsätzen und durch eine anschließende chemische Analyse der Zusammensetzung der entstandenen Copolymere [17]. Mit Hilfe des Copolymerisationsparameter kann die mittlere Sequenzlänge

und die Sequenzlängenverteilung berechnet werden.

2.1.2 Q-e-Schema

Es gibt auch verschiedene Verfahren um Parameter zu erhalten, die spezifisch für ein Monomer und dabei System- und Comonomer- unabhängig sind [28]. Die am meisten benutzte Verfahren ist die Methode von Alfrey und Price, das so genannte Q-e-Schema [29, 30, 31, 32]. Sie haben die folgende Formel entwickelt:

$$k_{xy} = P_x Q_y e^{-e_x e_y} \quad (2.15)$$

wobei P_X und Q_Y charakteristische Werte sind, die ein Maß für die Resonanzstabilisierung des Radikals X bzw. des Monomeren Y darstellen, während die Größen e_X und e_Y die Polarität der Monomere widerspiegeln. Mit Hilfe der Gleichung 2.15 ergeben sich:

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (2.16)$$

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2} \quad (2.17)$$

Die Gleichungen 2.16 und 2.17 geben die Möglichkeit, die Q- und e-Werte eines Monomers aus den Copolymerisationsparametern zu berechnen, wenn die Q- und e-Werte des Copolymer bekannt sind. Alfrey und Price haben Styrol als Standard-Monomer gewählt und für selbiges willkürlich $Q = 1$ und $e = -0,8$ gesetzt. Der Q-Wert hängt zusätzlich von der Art der Polymerisation (radikalisch, ionisch, usw) und von der Temperatur ab. In der Praxis lassen sich die r_1 , r_2 -Werte eines unbekannte System nicht immer aus den bekannten Q-, e-Werten vorhersagen. Es wurde festgestellt, dass die Q- und e-Werte für verschiedene Comonomeren variieren und dass die Werte keine sterischen Faktoren bei di- und trisubstituierten Monomeren berücksichtigen. Das Q-e-Schema liefert aber normalerweise eine zufriedenstellende qualitative Abschätzung einer neuen Copolymerisation [19, 28].

2.2 Spezielle Probleme bei der Polymerisation der Zuckerderivate

In den letzten 20 Jahren wurde neben Vinylsacchariden eine große Zahl von ungesättigten Monomeren auf Kohlehydrat-Basis synthetisiert und charakterisiert [5]. Diese Verbindungen lassen sich radikalisch polymerisieren [8, 10]. Die Bereitschaft eines Saccharid-Derivats, an einer Polymerisation teilzunehmen, hängt von seiner Struktur, Polarität, Position der Doppelbindung, Substituenten an der Doppelbindung sowie Art der Schutzgruppen ab.

Ein Fünfring wird durch ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom stabilisiert, während im Fall des Sechsrings größere Stabilität durch zwei sp^2 -hybridisiertes C-Atome erzielt wird [33, 34, 35, 36]. Die Erklärung ist, dass der Sechsring mit einem sp^2 C-Atom eine gespannte Sesselkonformation hat. J. Kiss stellte für Kohlenhydrate fest, dass vergleichbare pyranoide Saccharide mit endocyclischer Doppelbindung stabiler und weniger reaktiv sind, als solche mit einer exocyclischen Doppelbindung [37, 38, 39].

In der radikalischen Polymerisation haben Verbindungen mit Furanoidring bei verschiedenen Bedingungen höhere Ausbeute als Verbindungen mit Pyranoidring [5].

Bailey hat bei der Polymerisation von Fünf- und Sechsringethern einen kleinen Teil Ringöffnungen beobachtet [5, 40]. Bei den Saccharidderivaten wurde dieses Phänomen nur selten beobachtet (exo-Ribene, [5]). Für viele untersuchte Beispiele wurde nach 190 ppm kein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet, das auf eine Öffnung des Ringes hindeutet [5].

In der Chemie der Kohlenhydrate gibt es eine große Anzahl verwendeter Schutzgruppen. Die Schutzgruppen können Übertragungsreaktionen am Ring bewirken oder selbst radikalisch aktiv sein. Ether- und einige Acetalgruppen bewirken eine Übertragung zum Monomer durch die H-Abstraktion an ihrem α -C-Atom. Das entstehende Radikal wird durch die freien Ethersauerstoffatome stabilisiert. Aus diesem Grund scheinen Isopropyliden- und Benzoylgruppen wegen des fehlenden H-Atoms am α -C-Atom für radikalische Polymerisation besonders geeignet. Benzoylgruppen haben jedoch den Nachteil des großen Volumens, das eine sterische Hinderung bedingt. Acetylgruppen zeigen eine geringe Neigung zu Übertragungsreaktionen. Ein Beispiel wäre die Kettenübertragung ans Polymer im Fall des Polyvinylacetat, die zur Kettenverzweigung führt [18]. Acylgruppen können auch von einem Nachbar-C-Atom zur Radikalposition wandern, jedoch sind radikalische 1,2-Verschiebungen viel seltener als im Fall der Kationen-Chemie. Im Falle der GEL und LL-Verbindungen haben die Radikale keine benachbarte Acetylgruppe, so dass keine Gruppenwanderung stattfinden kann.

Ein bemerkbarer Einfluss durch die Art der Schutzgruppen (Acetyl- oder Benzyl-) auf den

Polymerisationsverlauf wurde nicht beobachtet [5].

Die Reaktivität des Saccharid-Monomeren kann sehr unterschiedlich sein. Die trisubstituierten Monomere zeigen keine Neigung zur Homopolymerisation, während Monomere mit Exo-Doppelbindung Homopolymere wenn anders in kleiner Ausbeute ergeben [8, 5, 6]. Für dieses Verhalten sind sterische Hindernisse verantwortlich.

Bei Copolymerisationen spielen die elektronischen Eigenschaften des Monomeren eine grosse Rolle. Starken Elektron-Donor oder Akzeptor-Verbindungen lassen sich nur mit Comonomeren mit entgegengesetzten elektronischen Eigenschaften gut copolymerisieren.

2.3 Strukturanalyse und Charakterisierung der Polymere

2.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie liefert wichtige Informationen über die chemische Struktur und Zusammensetzung des Copolymeren, sowie über Kristallisation, elektronische Struktur, Konformation und Taktizität.

Die NMR-Spektroskopie von Polymeren unterscheidet sich prinzipiell sehr wenig von der niedermolekularer Stoffe. Jedoch ist die Interpretation der gelieferten Daten wegen einer dipolaren Verbreitung der Resonanzsignale schwieriger. Diese kann in ^1H -NMR-Spektren mehr als 10 Hz betragen [41]. Aus diesem Grund können die kleinen chemischen Verschiebungen oder Aufspaltungen nicht aufgelöst werden. Wegen eines geringeren gyromagnetischen Verhältnisses des ^{13}C gegenüber dem ^1H ist die Verbreitung des Signals kleiner in ^{13}C -NMR-Spektren. In manchen Fällen sind die Informationen des ^{13}C NMR für Taktizitätsuntersuchungen qualitativ besser als im ^1H -NMR.

Nach der Anregung der Kerne verlieren die hochenergetischen Kerne durch verschiedene Mechanismen die gewonnene Energie. In dem Spin-Gitter-Relaxationsprozess gibt der Kern die Energie zu anderen Atomen des gleichen Moleküls oder der Solvent Moleküle ab, während bei der Spin-Spin-Relaxation die Energie nach benachbarten Kernen transferiert wird. Die Relaxationszeit ist die Zeit, in welcher 63% ($1-1/e$) der hochenergetischen Kerne, die nicht im Gleichgewichtszustand sind, zum Gleichgewicht zurückgekehrt sind. Zwischen Relaxationszeit Δt und Bandbreite Δn gibt es auf Grund der Heisenbergischen Unbestimmtheitsrelation

einen Zusammenhang. Wenn Δt klein ist, z.B. in Polymeren festen Zustands, ist die Bandbreite groß und umgekehrt (Lösung von Polymeren in nichtviskosen Lösungsmitteln)[42, 43]. Bei größeren Temperaturen sind die Bewegungen der Moleküle schneller und die Relaxationen langsamer. Aus diesem Grund und zusätzlich durch die Erniedrigung der Viskosität sind die Signale in den NMR-Spektren bei höheren Temperaturen schmaler und die Auflösung ist daher besser [42, 44]).

Die NMR-Spektroskopie findet in der Erklärung der Mikrostruktur, die viele physikalische Eigenschaften bestimmt, vielfache Anwendung. In der Literatur finden sich viele Beispiele zur Korrelation der NMR-Signale mit der Taktizität des Polymers [41, 42, 43, 44, 45, 46]. Die stereochemische Struktur von Vinylpolymeren lässt sich in isotaktisch, syndiotaktisch und hetero- oder ataktisch unterteilen. Bei Copolymeren ist die Interpretation der NMR-Spektren oft viel komplizierter als bei Homopolymeren. Ein Grund ist, dass sich die Signale von verschiedenen Atomarten der Comonomere überlagern können. Für einen statistischen Copolymer spielen auch so genannte "komposite" Effekte eine Rolle. Zum Beispiel gibt das zentrale Segment A verschiedene Signale in den möglichen Triaden: AAA, BAA, BAB. Weil diese Triaden alle Taktizitäten zeigen können, resultieren 20 verschiedene Triaden, die jeweils in verschiedenen Verhältnissen vorkommen.

Durch die Integration von ^1H -NMR Signalen lässt sich direkt das Molverhältnis der Comonomereneinheiten und die Zusammensetzung eines Copolymeren bestimmen [44]. ^1H -NMR Spektren von Vinylpolymeren sind normalerweise kompliziert und manchmal ist ihre Analyse diffizil [46].

Die NMR-Spektroskopie bietet neben den klassischen ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren die Möglichkeit zu einer Reihe von Messmethoden, die verschiedene zusätzliche Informationen liefern. Gebräuchlich sind z.B zwei- und multidimensionale weiteren NMR-Techniken oder die Festkörper-NMR-Messung.

2.3.2 FT-IR-Spektroskopie

Der gebräuchliche Bereich eines Infrarot-Spektrums, der auch in dieser Arbeit verwendet wurde, liegt zwischen den Wellenzahlen 4000 und 400 cm^{-1} [47]. Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Das IR-Spektrum ist meist ein Diagramm mit der Wellenzahl als Abszisse und der Absorptions- (A) oder die Transmissionsintensität (T) als Ordinate:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.18)$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

I_0 und I sind die Licht-Intensitäten vor und nach dem Probendurchgang. I_0 hängt von Effekten des Spektrometers ab [48].

Die FT-IR-Spektrometer sind "Einstrahlgeräte". Vor der Messung einer Substanz ist es erforderlich, ein Referenzspektrum (Background) aufzunehmen, das mit dem Substanzspektrum verrechnet wird.

IR-Spektren lassen sich von Substanzen in allen drei Aggregatzuständen sowie im gelösten Zustand aufnehmen. Polymere werden am häufigsten als KBr-Preßling, Film (ATR-Technik), Suspension in Nujol und seltener als Lösung (für quantitative Zwecke) vermessen. Für diese Arbeit wurden die Polymere und Monomere als KBr-Preßlinge oder im Fall klebriger Verbindungen als dünne Filme aus Lösung in CHCl_3 auf einem KBr-Preßling vermessen. Zur Vorbereitung von Festsubstanzen wird die KBr-Preßtechnik gegenüber allen anderen Möglichkeiten bevorzugt.

Nach dem "Konzept der Gruppenfrequenzen" sind die Schwingungsfrequenzen einer Gruppe unabhängig von denen anderer im Molekül anwesender Gruppen. Mechanische und elektrische Kopplung bleibt zwischen den Gruppen minimal. Die Schwingungsfrequenzen sind im wesentlichen konstant und die Absorptionsbanden erscheinen in der gleichen Region des Spektrum [49]. Eine Gruppenfrequenz kann durch Wechselwirkung mit seiner Umgebung verändert werden. Die Größe der Kopplung ist von der Art der Nachbar-Atome und der Kraftkonstante abhängig: je größer die Bindungsschwingungskraftkonstante, desto kleiner wird die Kopplung. In folgedessen ist die Deformationsschwingung durch Kopplungseffekte stärker verschoben als die Valenzschwingung.

Die große Bedeutung der IR-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums und auf der Vielfalt der Möglichkeiten für Probenmessung und Substanzpräparation [50]. Die IR-Untersuchungen von Polymeren bieten die Möglichkeit zur Bestimmung von Taktizität, Kettenverzweigung, geometrischer Isomerie und Endgruppenanalyse [43, 51].

2.3.3 Polarimetrie- Bestimmung der optischen Aktivität

Wie niedermolekularen Substanzen drehen auch Polymere mit asymmetrischen Zentren die Ebene des polarisierten Lichtes. Die Makromoleküle unterscheiden sich von den niedermolekularen Verbindungen durch eine lineare Struktur entlang der Hauptkette. Bei Polymeren der Vinyl-Monomeren, $\text{CH}_2=\text{CHX}$ entsteht durch Doppelbindungöffnung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (Abb.2.1).

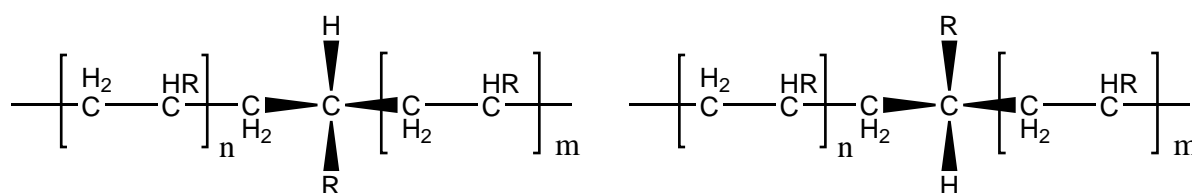


Abbildung 2.1:

Da zwei der vier Substituenten des Kohlenstoffs Hauptkettenabschnitte sind, unterscheiden sie sich nur durch die Länge und besitzen gleiche Kettenbausteine, aber in verschiedener Anzahl. Weil dieser Unterschied für die meisten Kohlenstoffatome nicht groß ist, bringt die Hauptkette keinen Beitrag zur optischen Aktivität. Nur die Zentren am Ende der Kette haben asymmetrische Substituenten, die sich genügend unterscheiden sind, die aber wegen ihrer relativen Anzahl mit zunehmenden Molekulargewicht an Bedeutung verlieren [18, 52]. Dieses Phänomen ist unter dem Namen "Pseudoasymmetrie" oder "Cryptochiralität" bekannt.

Um Polymere mit große optischen Aktivität gezielt zu synthetisieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- durch die Wahl eines Monomeren, das schon chirale Zentren besitzt;
- durch Verwendung eines zyklischen Monomeren, die dem Polymer eine sehr starre Struktur verleihen;
- und desgleichen durch Verwendung eines Monomeres mit sehr sperrigen Substituenten. [52].

Bei Polymeren, die in einer helikalen Konformationen vorliegen, bringt die zusätzliche Chiralität der Helix eine Verstärkung der optische Aktivität zu den chiralen Repetiereinheiten. Bei Copolymeren aus chiraalem und nichtchiraalem Baustein liegt zum Beispiel manchmal die optische Aktivität höher als es nach Additivitätsberechnungen der Fall sein sollte. Die Polymeren aus nichtchiralen Einheiten werden jedoch durch die Helizität der individuellen Ketten nicht optisch aktiv, weil die Wahrscheinlichkeit von rechts- und linksdrehenden Helices gleich ist, und sich die gegenseitigen Effekte in der Summe aufheben [18].

Die optische Aktivität der Polymere lassen sich besser in verdünnten Lösungen analysieren,

wo mögliche Artefakte verursacht durch Orientierungen, Aggregate oder supramolekulare Anordnungen nicht zu beobachten sind. Für die Lösungen wird der Messwert α in die spezifische optische Drehung $[\alpha]$ konvertiert. Da die spezifische Drehung von der Temperatur und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängig ist, ist es üblich, immer diese Faktoren als Index anzugeben [18, 43, 52]:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad (2.20)$$

α = gemessene optische Drehung [Grad]

l = Länge der Küvette [dm]

c = Konzentration [g/ cm³]

$[\alpha]_{\lambda}^T$ = spezifische optische Drehung [deg*cm²*dag⁻¹]

Um Daten von verschiedenen Polymeren zu vergleichen, wird häufig die molare Drehung, $[\Phi]_{\lambda}^T$ verwendet:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100} \quad (2.21)$$

Dabei bedeutet M nicht das Molekulargewicht des Polymers sondern die Molmasse einer konstitutionellen Einheit. Bei einem Copolymer gilt:

$$M = N_A M_A + N_B M_B \quad (2.22)$$

N_A, N_B = Molanteile der Monomere A und B

M_A, M_B = Molmassen der Monomere A und B

Unter der Annahme, dass bei der Polarimetrie sich ein Copolymer wie ein Gemisch von entsprechenden Homopolymeren verhält, wird die spezifische optische Drehung des Copolymers definiert als:

$$[\alpha]_{cop} = \sum_i w_i [\alpha]_i \quad (2.23)$$

w_i = Massenbruch des Monomers i im Polymer

$[\alpha]_i$ = Spezifische optische Drehung von Homopolymer i

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.22 und 2.23 in Gleichung 2.21 erhält man die folgende Beziehung:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{1}{100}([\alpha]_{\lambda A})^T \cdot M_A \cdot N_A + [\alpha]_{\lambda B})^T \cdot M_B \cdot N_B \quad (2.24)$$

Für die Copolymere, in denen nur ein Monomer optisch aktiv ist, wird die molare Drehung:

$$[\Phi]_{\lambda cop}^T = N_A \cdot [\Phi]_{\lambda A}^T \quad (2.25)$$

Eine monotone Abhängigkeit der molaren Drehung eines Copolymer von seiner Zusammensetzung, die gleich ist mit der Summe für das Homopolymergemisch, zeigt eine Abwesenheit von sterischen und elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen an oder das Ausbleiben einer Copolymerbildung. Abweichungen von einem linearen Verlauf dagegen deuten auf eine Copolymerbildung oder geben Informationen über die Struktur des Polymeren. Die optische Aktivität ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Wellenlänge, Lösungsmittel, Konzentration, pH-Wert [53]. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Temperatur ist nicht sehr groß, die Messungen können auch ohne Thermostatierung bei Raumtemperatur durchgeführt werden [54]. Im Allgemeinen verändert sich die spezifische Drehung um 1-2% pro Grad Celsius [53]. Es gibt aber Verbindungen, die eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen.

2.3.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient bei Copolymeren nur zur Feststellung der Zusammensetzung. Die Genauigkeit des Methode ist abhängig von der Reinheit der Probe und der elementaren Zusammensetzung. Die Präsenz von Monomeren, Feuchtigkeit und Lösungsmittelresten führt zu verfälschten Ergebnissen. Im Falle von pulverartigen Polymeren ist das Lösungsmittel durch mehrtägiges Vakuumtrocknen recht gut zu entfernen. Viskose Flüssigkeiten, wie z.B. die Copolymere von Vinyllaurat lassen sich dagegen nur sehr schwer trocknen, und auch nach Gewichtskonstanz enthalten sie oft noch Reste von Lösungsmitteln [55]. Die Copolymere von Fettsäureestern enthalten oft auch kleine Reste von Monomeren (1-3%), die sich auch durch wiederholtes Ausfällen nicht entfernen lassen. Aus diesem Grunde müssen die Daten aus der Elementaranalyse kritisch beobachtet und nur zusammen mit den Ergebnissen andere andere Methoden ($^1\text{H-NMR}$, FT-IR) verwendet werden. Die Qualität der Ergebnisse hängt auch vom Unterschied zwischen den Molmassen der Monomere ab: je größer diese Differenz, desto präziser sind die Werte aus der Elementaranalyse.

Für die Copolymere, die nur C,H und O enthalten, basiert die Berechnung der Zusammensetzung auf eine Massenbilanz eines Elements:

$$w_e = \frac{n_{sac}A_eN_{sac} + n_{co}A_eN_{co}}{M_{sac}N_{sac} + M_{co}N_{co}} = \frac{E\%}{100} \quad (2.26)$$

w_e = Massenbruch des betrachteten Elementes

A_e = Atommasse [g/mol] des betrachteten Elementes

M_{sac} = Molekulargewicht [g/mol] des Saccharidbausteins

M_{co} = Molekulargewicht [g/mol] des Comonomerbausteins

N_{sac} = Molanteil des Saccharidbausteins

N_{co} = Molanteil des Comonomerbausteins

n_{sac} = Anzahl der Elementatome des Saccharidbausteins

n_{co} = Anzahl der Elementatome des Comonomerbausteins

E % = Elementaranalyse, Elementgehalt [wt-%]

Für diese Arbeit wurde der Massenanteil des Kohlenstoffs verwendet. Weil die Wasserstoffanteile sehr klein sind, sind die Messabweichungen bei der Analyse zu groß, um diese Daten verwenden zu können.

2.3.5 Bestimmung des Molekulargewichts durch Gelchromatographie (Size Exclusion Chromatographie) -Multi Angle Laser Light Scattering (SEC-MALLS)

Selten liegen die Polymeren monodispers vor. Normalerweise treten Moleküle verschiedener Länge und Molmasse auf. Um ein Polymer zu beschreiben sind deswegen eine Reihe von Mittelwerten definiert:

- Zahlenmittelwert der Molmasse, \overline{M}_n

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (2.27)$$

- Gewichtsmittelwert der Molmasse, \overline{M}_w

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad (2.28)$$

- z-Mittelwert der Molmasse, \overline{M}_z

$$\overline{M}_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad (2.29)$$

n_i = Stoffmenge der Teilchen einer definierten Molmasse M_i

c_i = Massenkonzentration (Partialdichte) einer definierten Molmasse M_i

Die differentielle Molmassenverteilung und der Quotient $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ dienen der Charakterisierung der Polydispersität eines Polymers. Das Verhältnis $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, auch genannt Polydispersitätsindex, kann verschiedene Werte annehmen, je nach der Art des Polymers (Tab 2.2, [43]).

Tabelle 2.2: Typische Werte für Polydispersität

Polymerart	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Monodisperses Polymer	1,00
”lebendes ” Polymer	1,01-1,05
Polymerisation mit Kombinationsabbruch	1,5
Polymerisation mit Disproportionierungsabbruch	2,0
Vinylpolymere mit höherem Umsatz	2-5
Autoacceleration-Polymere	5-10
Koordinative Polymere	8-30
Verzweigte Polymere	20-50

In der Regel gilt der folgender Zusammenhang:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$$

In der Praxis gibt es verschiedene Methoden, um die mittleren Molmassen zu bestimmen (Tab 2.3, [56]).

Heute werden die Molmassen der synthetischen Polymere fast ausschließlich mit Hilfe der Ausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatographie, SEC) bestimmt. Es handelt sich um eine relative Methode, die für jede Probe neu kalibriert werden muss. Deswegen wird diese Methode meist mit einer absoluten Methode kombiniert. Für diese Arbeit wurde als absolute Methode die statische Lichtstreuungs-Methode gewählt. Bei der Ausschlusschromatographie handelt es um ein Verfahren, bei dem Polymere und Oligomere nach ihrem hydrodynamische Volumen getrennt werden. Im Vergleich mit anderen chromatographischen Methoden, bei denen die Trennung auf chemischen oder physikalischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase basiert, sind hier andere Mechanismen wirksam. Die Polymerlösung

Tabelle 2.3: Methoden zur Bestimmung der Molmasse ($M > 10^3$)

Methoden	Mittelwert	Methoden	Mittelwert
<u>Absolutmethoden</u>		<u>Äquivalentmethoden</u>	
Membranosmose	\overline{M}_n	Endgruppenanalyse	\overline{M}_n (bis 5×10^4)
Ultrazentrifugation	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$	<u>Relativmethoden</u>	
Statische Lichtstreuung	\overline{M}_w	Viskosität	\overline{M}_η
Dynamische Lichtstreuung	\overline{M}_w	Ausschlußchromatographie	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$
Trübungsmessungen	\overline{M}_w	überkritische Fluidchromatographie	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$
Röntgenkleinwinkelstreuung	\overline{M}_w		
Massenspektrometrie	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$		

wird auf eine Säule gegeben, die hoch poröses nicht-ionisches Material (stationäre Phase) enthält. Die großen Polymermoleküle können in keine oder nur in wenige Poren der stationären Phase eindringen, sie haben eine kurze Verweildauer und werden deswegen als erste von der Säule eluiert. Dagegen steht den kleinen Molekülen eine weit größere Anzahl von Poren zur Verfügung. Sie werden dann später eluiert. Eine bessere Trennung kann im Falle von mehreren hintereinandergeschalteten Säulen mit F llungen unterschiedlicher Porengröße erzielt werden. Der Nachteil von diesen Verfahren sind lange Retentions- und Meßzeiten.

Die Streuung des Lichtes ist ein seit langem bekanntes und untersuchtes physikalisches Phänomen. Wird ein Molekül in einen vertikal polarisierten, monochromatischen Lichtstrahl gebracht, beginnen die Elektronen des Molekül zu oszillieren, angeregt vom elektrischen Feld des Lichts. Die oszillierenden Elektronen erzeugen Strahlung gleicher Wellenlänge in alle Richtungen, die sich von der Amplitude des einfallenden Lichts unterscheidet. Diese Strahlung wird als statisches Streulicht bezeichnet. Tyndall hat festgestellt, dass das Streulicht teilweise polarisiert ist und seine Intensität von der Lichtwellenlänge und von dem Beobachtungswinkel abhängt [56, 57].

Bei statischer Lichtstreuung wird das Excess-Rayleigh-Verhältnis R_Θ gemessen:

$$R_\Theta = \frac{(I_\Theta - I_\Theta^{LM}) \cdot r^2}{I_0 \cdot V} \quad (2.30)$$

I_Θ = Streulichtintensität der Lösung beim Winkel Θ

I_Θ^{LM} = Streulicht des Lösungsmittels beim Winkel Θ

I_0 = Intensität des eingestrahltten Lichts

r = Abstand des Detektors vom Streuvolumen V

Bei Teilchen mit Durchmessern kleiner als $\lambda/20$, wobei λ die Wellenlänge des eingestrahlten Licht ist, ist R_Θ winkelunabhängig. Bei Molekülen mit größerem Durchmesser als $\lambda/20$ (z.B. für Vinylpolymere mit einem Polymerisationsgrad größer als 500) finden intramolekulare Interferenzen statt und die Streuintensität nimmt mit steigendem Streuwinkel ab. Die Partikelstreufunction $P(\Theta)$ ist definiert als Verhältnis von Excess-Rayleigh-Verhältnis mit Interferenz ($\Theta \neq 0$) und von Excess-Rayleigh-Verhältnis ohne Interferenz ($\Theta=0$)

$$P(\Theta) = \frac{R_\Theta}{R_0} \quad (2.31)$$

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird mit folgender Gleichung berechnet [43, 56, 57]:

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} \frac{K \cdot c}{R_\Theta} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P(\Theta)_z} + 2A_2 \cdot c + 3A_3 \cdot c^2 \quad (2.32)$$

K = optische Konstante

c = Massenkonzentration des Polymeren in Lösung

\overline{M}_w = gewichtsmittleres Molekulargewicht

$A_2, A_3 = 2.$ bzw. $3.$ Virialkoeffizient

wobei die optische Konstante definiert ist als:

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \quad (2.33)$$

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

dn/dc = spezifisches Brechungsindexinkrement des Polymers

N_L = Avogadro Zahl

λ_0 = Wellenlänge des eingestrahlten Lichts.

Die optische Konstante ist null, wenn das Brechungsindexinkrement null ist, also der Brechungsindex des Polymers mit dem des Lösungsmittels übereinstimmt [56].

Aus der Debye-Theorie lässt sich der Trägheitsradius $\langle r_g^2 \rangle$ eines großen Teilchens aus der Streufunktion des gestreuten Lichtes ermitteln:

$$P(\Theta)_z = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} \right)^2 \cdot \langle r_g^2 \rangle_z \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2} \cdot \frac{1}{c} \quad (2.34)$$

$\langle r_g^2 \rangle_z^{1/2}$ = z-Mittelwert des mittleren Trägheitsradius

Der Zahlenmittelwert der Molmasse wird überwiegend von den kleinen Partikeln beeinflusst, der z-Mittelwert dagegen eher von den großen Teilchen. Die Teilchen mit geringen Molmassen geben ein zufriedenstellendes Signal am Brechungsindexdetektor, während am Streulichtdetektor, der für Konzentration und Molmasse empfindlich ist, ein sehr verrauschtes Signal auftritt. Bei großen Molekülen ist das Problem umgekehrt: der Konzentrationsdetektor reagiert auf eine zu kleine Menge der Substanz nicht, während der Streulichtdetektor ein starkes Signal liefert. Dieses Phänomen ergibt ein ungenügendes Signal/Rausch-Verhältnis, das zu einem statistischen Fehler bei Berechnung von M_n , M_z und der Polydispersität führt [58]. Verfälschte Ergebnisse entstehen auch durch die Bildung von Aggregaten und Assoziaten durch physikalische Wechselwirkungen. Es ist oft bedingt durch eine Gruppe, die zur Assoziation neigt, wobei die Molekülgröße zu verdoppelt werden kann. Assoziate lassen sich durch Änderung der Meßbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Zeit zwischen Probenherstellung und Messung) feststellen [56].

2.3.6 Viskosimetrie; Mark-Houwink-Beziehung

Die Viskosimetrie von verdünnten polymeren Lösungen hat sich als eine vielseitige Methode der Polymercharakterisierung erwiesen [56]. Gelöste Makromoleküle haben die Eigenschaft, ein großes Volumen einzunehmen. Deshalb reagieren die Lösungseigenschaften, die vom Volumen der gelösten Substanz abhängen, stark auf die Molekülgröße, bzw. auf die Molmasse. Die Viskosität ist um so größer, je höher die Molmasse des Polymers ist [59]. Die verschiedenen Arten von Viskositäten, die in verdünnten Lösungen gemessen werden, sind in Tab. 2.4 zusammengefasst [18, 43, 55, 56, 60]:

Tabelle 2.4:

Viskositätsart	Definition
Viskosität	η
Relative Viskosität	$\eta_{rel} = \eta/\eta_0$
Spezifische Viskosität	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$
Reduzierte Viskosität	$\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1)/c$
Intrinsische Viskosität	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{sp}/c)$

Die relative Viskosität η_{rel} einer Lösung oder Dispersion hängt nach der Einstein-Theorie vom Volumenanteil φ der gelösten oder dispergierten kugelförmigen Partikel ab:

$$\eta_{rel} = 2,5 \cdot \varphi + 1 \quad (2.35)$$

wobei:

$$\varphi = \frac{V}{V_L} \quad (2.36)$$

V = Volumen der gelösten Partikel

V_L = Volumen der Lösung

Die Makromoleküle liegen als Knäuel in Lösung vor, die aber nicht kugelförmig sind. Um das Einsteinische Gesetz anwenden zu können, wird das Volumen äquivalenter Kugeln mit gleicher viskositätserhöhender Wirkung wie die realen Knäuel angenommen:

$$V_{\ddot{a}qui} = \frac{m}{\bar{\rho}_{\ddot{a}qui}} \quad (2.37)$$

$V_{\ddot{a}qui}$ = äquivalentes Volumen

m = Masse der Polymeren

$\bar{\rho}_{\ddot{a}qui}$ = mittlere äquivalente Knäuelldichte

c = Konzentration der Lösung [g/ml]

Man erhält für den Volumenanteil und für die Viskosität die folgenden Formeln:

$$\varphi = \frac{\frac{m}{\bar{\rho}_{\ddot{a}qui}}}{V_L} = \frac{c}{\bar{\rho}_{\ddot{a}qui}} \quad (2.38)$$

$$\eta_{rel} = \left(\frac{2,5}{\bar{\rho}_{\ddot{a}qui}} \right) \cdot c + 1 \quad (2.39)$$

Da die Gleichung 2.39 nur bei einer ideal verdünnten Lösung gilt, in der die Partikel gegenseitig keine Wechselwirkungen eingehen, werden die bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen reduzierten Viskositäten auf $c = 0$ extrapoliert. Für Makromoleküle mit sehr hohem Molekulargewicht, die in Lösung ein Nicht-Newtonsches Verhalten zeigen, hängt die reduzierte Viskosität auch vom Geschwindigkeitsgefälle (Strömungsgradient, G) ab, d.h. es muss auch auf $G=0$ extrapoliert werden [56, 60]. Die Konzentrationsextrapolation ist nach verschiedenen empirisch gefundenen Potenzreihen möglich. Für stark verdünnte Lösungen kann nach dem zweiten Glied abgebrochen werden:

Schulz-Blasche:

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta] \cdot k_{SB} \cdot \eta_{sp} \quad (2.40)$$

Huggins:

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k_H \cdot c \quad (2.41)$$

Die Koeffizienten k_{SB} und k_H sind von Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und den Lösungsmittelmolekülen abhängig, und sie haben für ein gegebenes Polymer-Lösungsmittel-System einen typischen Wert. Für ein gutes Lösungsmittel gilt $k_{SB} \approx 0,30$ und $k_H \approx 0,35-0,40$. Für Thetalösungen erreichen die Koeffizienten den Wert 0,5. Werte oberhalb 0,5 zeigen einen schlechten Lösungszustand und eine Kontraktion der Makromoleküle an [56]. Der Wert für die Grenzviskositätszahl eines Polymers ist ein Maß für das Vermögen eines Makromoleküls, die Viskosität zu steigern [59]. Die Grenzviskositätszahl ist mit der Molmasse \overline{M} eines Polymer durch die Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung korreliert:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (2.42)$$

bzw. in logarithmischer Form ausgedrückt:

$$\lg[\eta] = a \cdot \lg M + \lg K \quad (2.43)$$

K und a sind empirische Konstanten, die für ein Polymer-Lösungsmittel-System bei einer definierten Temperatur charakteristisch sind. Die Konstante a hängt von der Lösungsmittelart und vom Expansionsfaktor α ab. Der Wert von a gibt Informationen über die thermodynamischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel. a kann Werte zwischen 0 und 2 annehmen, je nach dem, welche Form das Makromolekül in der Lösung hat. Für verschiedene Geometrien gelöster Moleküle lassen sich typische Werte von Exponenten a angeben (Tab. 2.5) [56]. Die Konstante K hängt von geometrischen Eigenschaften des Polymer ab: die Länge der Struktureinheit, die Länge der statistischen Kettensegmente und vom Molekulargewicht der Struktureinheit [60]. Die Konstante K und a sind experimentell durch die Auftragung von $\lg [\eta]$ gegen $\lg \overline{M}_n$ oder $\log \overline{M}_w$ bestimmbar, die durch eine absolute Methode zu messen sind. Aus dem Ordinatenabschnitt des Auftrags kann K bestimmt werden, während sich a aus der Steigung ermittelt lässt. Die viskositätsmittlere Molmasse (\overline{M}_v) liegt zwischen \overline{M}_n und \overline{M}_w , i.A. näher bei \overline{M}_w . Aus diesem Grund wird in der Mark-Houwink-Beziehung normalerweise \overline{M}_w benutzt, weil \overline{M}_v nur durch Viskositätsmessungen zu ermitteln ist. Die

Anwendung der Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung ist von vielen Faktoren begrenzt wie z.B: Einfluss der Polydispersität, Verzweigungen, Agglomeraten, Makromolekülsolvatation, physikalische Faktoren.

Tabelle 2.5: Wert der Mark-Houwing-Gleichung-Exponenten für verschiedene Geometrien gelöster Moleküle

Teilchenform		a
Stäbchen	Durchmesser konstant, Länge proportional mit M	2
	Durchmesser proportional mit $M^{1/2}$, Länge konstant	-1
Knäuel	durchspült, linear, kein ausgeschlossenes Volumen	1
	teilweise durchspült, linear, ausgeschlossenes Volumen	0,6-0,9
	undurchspült, linear, Thetazustand	0,5
Kugel		0
Scheibe	Durchmesser proportional mit M, Höhe konstant	0,5
	Durchmesser konstant, Höhe proportional mit M	-1

2.3.7 Bestimmung der Glastemperatur und des Schmelzbereichs

Die Temperatur, bei welcher die reversible Umwandlung einer "glasartigen" Substanz in einen kautschukelastischen Zustand stattfindet, wird Glastemperatur T_g genannt. Bei dieser Temperatur verändern sich viele physikalischen Eigenschaften drastisch (Dichte, Härte, Elastizität) [17, 59].

Es gibt verschiedene Methoden, die Glastemperatur zu messen. Eine der allgemein verwendeten Methoden zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens von Polymeren ist die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) [59]. Dabei wird die Probe in einem Tiegel und einem inerten Referenztiegel mit konstanter Heizrate aufgeheizt oder abgekühlt und der differentielle Wärmefluss zwischen Probe und Referenz als Funktion der Absoluttemperatur registriert [55].

Obwohl die Glasübergangstemperatur viele Züge einer thermodynamischen Umwandlung zweiter Ordnung aufweist, ist sie kinetisch kontrolliert. Die T_g nimmt mit der Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze zu, im Vergleich zu echten thermodynamischen Umwandlungen 2. Ordnung, bei denen die Umwandlungstemperatur unabhängig von der Abkühlungsrate ist [18]. Die Kettenbeweglichkeit eines Polymers ist bei Temperaturen unterhalb seiner Glastemperatur eingefroren. Nur Schwingungen um eine fixe Position sind möglich. Wird das

Polymer über die T_g hinaus erwärmt, werden einzelne Segmente der Makromoleküle beweglicher (Mikro-Brownsche Bewegung). Kettensegmente können Rotations- und Translationsbewegungen ausführen. T_g ist hauptsächlich von der thermischen Energie abhängig, die für die Zunahme der Polymerkettenbewegung nötig ist. Deswegen wirken auf die T_g eine ganze Reihe von Faktoren, die die Rotation um die Kettenbindungen beeinflussen [17, 43]: Kettenbeweglichkeit, sterische Effekte, Konfiguration, Vernetzung und Verzweigung, Taktizität, Molekulargewicht, Wechselwirkungen, Anwesenheit von Lösungsmitteln und Copolymerzusammensetzung.

Die Kettenbeweglichkeit beeinflusst die T_g am stärksten: je steifer die Kette, desto höher ist die Glas temperatur. Voluminöse Substituenten verhindern die Rotation um das Rückgrat der Kette und verursachen eine Erhöhung der T_g . Die cis-trans Isomerie modifiziert ebenfalls die Beweglichkeit der Kette und damit die Glas temperatur des Polymers. Je dichter die Packung der Ketten, desto kleiner ist die Beweglichkeit und desto größer die T_g . Das zeigt sich deutlich bei Polymeren mit polaren Wechselwirkungen, die größere Werte für die T_g besitzen. Das Molekulargewicht spielt bei niedrigen Polymerisationsgraden die größte Rolle. Lösungsmittel und kleine Moleküle erniedrigen die T_g . Die experimentellen Bedingungen wie z. B. die Heizrate, thermische Leitfähigkeit der Probe, die Struktur der Probe (Pulver, Film, Granulat, usw.) oder die Position der Probe im Tiegel, können die T_g , die Schmelztemperatur T_m und die Peakform ebenfalls beeinflussen. Um Proben miteinander zu vergleichen, müssen daher die Messungen nach Möglichkeit unter denselben Bedingungen durchgeführt werden.

Außer der Glas temperatur sind weitere Umwandlungs- und Relaxationstemperaturen zu betrachten. Davon ist die Schmelztemperatur eine der wichtigsten Übergangstemperaturen. Ein Peak ist durch verschiedene charakteristische Temperaturen definiert (Abb. 2.2) [61]. Als Schmelztemperatur ist im Fall eines Polymers das Maximum des Schmelzpeaks, T_p , auszusehen [62]. Im Vergleich zu Molekülen mit kleiner Molekularmasse hängt die Schmelztemperatur T_m des Polymers von experimentellen Bedingungen ab und ist keine Konstante. Die T_m hängt wie die T_g von der Zusammensetzung eines Copolymers ab, aber da die Symmetrie und Regelmäßigkeit der Kette variiert, hängt T_m nicht linear mit der Zusammensetzung zusammen, sondern es können sich Minima zeigen [17]. Es ist nachgewiesen, dass die "onset"-Temperatur eines Peaks von diesen Faktoren am wenigsten beeinflusst wird [61].

Im Allgemeinen liefert die DSC beim Aufheizen bessere quantitative Ergebnisse als beim Abkühlen, denn die Abkühlkurve zeigt oft Artefakte. In der Regel wird die T_g aus der zweiten Aufheizkurve gewendet. Die erste Aufheizkurve ergibt einen Einblick in die thermische Geschichte der Probe. Die erste Aufheizkurve hat auch den Zweck, einen besseren Wärme-

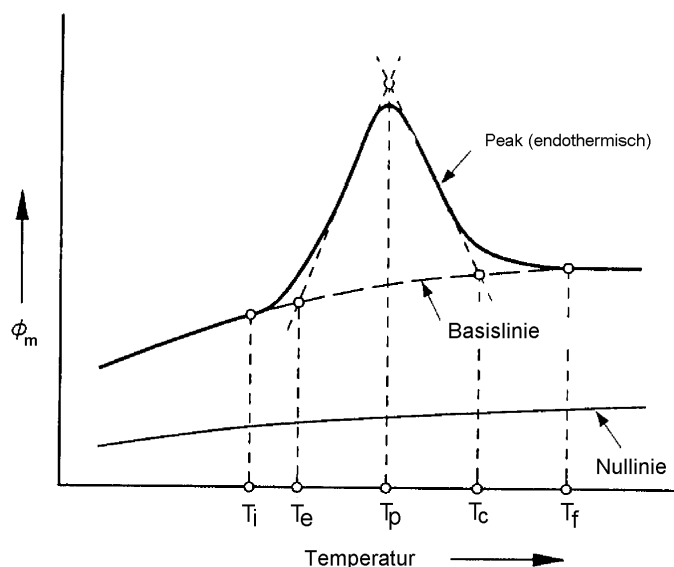


Abbildung 2.2: Die charakteristischen Temperaturen eines Peaks in DSC-Diagramm: T_i - Anfangstemperatur des Peaks; T_e - extrapolierte "onset" Temperatur (Anstiegstemperatur) des Peaks; T_p - Maximumtemperatur des Peaks; T_c - extrapolierte Endtemperatur des Peaks; T_f - Endtemperatur des Peaks

kontakt zwischen Probe und Tiegel herzustellen und Lösungsmittelreste zu entfernen [62]. Weil T_g und T_m von Heizrate und thermischer Vorgeschichte abhängig sind, ist die Angabe von Heizprogramm und Heizrate wichtig [59, 61].

2.3.8 Molecular Modelling

Nach der IUPAC-Nomenklatur ist die "computational chemistry" ein Teil der Chemie, der mit Hilfe mathematischer Methoden die molekularen Eigenschaften berechnet und das molekulare Verhalten simuliert. Das "molecular modelling" ist eine Anwendung der Computational Chemistry und beinhaltet die graphische Visualisierung durchgeführter Untersuchungen der Molekülstruktur und -eigenschaften und der Darstellung eines 3D-Modells eines Molekül [63].

Als Methoden werden im "Molecular Modelling" verwendet :

- quantenchemische Methoden: "ab initio" Berechnungen; semi-empirische Berechnungen
- Kraftfeldmethoden.

Die quantenchemischen Methoden basieren hauptsächlich auf der Molekular Orbitaltheorie. In ab-initio-Berechnungen werden nur wenige Näherungen gemacht und man benötigt großen rechnerischen Aufwand. In Vergleich dazu werden bei semi-empirischen Methoden zusätzliche Näherungen verwendet, z.B. indem die Innenelektronen die Kernladung neutralisieren und nur die Außenelektronen (Valenzelektronen) in den Berechnungen betrachtet werden [63, 64]. Mit Hilfe von Molekül-Orbital (MO) -Programmen kann man die Reaktivität, Ladungen, sowie IR- und UV-VIS-Spektren von Molekülen berechnen. Einige dieser Berechnungen sind mit anderen Methoden nicht durchzuführen. Die MO-Methoden sind praktisch für mittelgroße Moleküle mit 20 bis 100 Atomen anzuwenden.

Von zentraler Bedeutung für Berechnungen mit MO-Methoden ist das Hartree-Fock-Modell. Eine Voraussetzung des Hartree-Fock-Modells ist die Born-Oppenheimer-Approximation, welche dazu führt, dass die Schrödinger-Gleichung zu einer Einelektronen-Gleichung wird.

In Kraftfeldmethoden wird die Energie von einer Moleküländerung wie der Änderung der Bindungslänge, einer Bindungswinkeldeformation und von Torsionswinkeln abhängig gemacht [63, 65]. Eine weitere Annahme ist, dass die Bindungen "natürliche" Längen und Winkel besitzen und dass die Moleküle ihre Geometrie annehmen mit dem Ziel, diese Werte zu realisieren. Falls Spannungen auftreten, wird die Geometrie so deformiert, bis die Summe der Spannungsenergien minimal und in kleinen Komponenten auf das Molekül verteilt ist. Die Gesamt-Energie ist eine Summe von Kraftfeldtermen.

Ein Vorteil der Kraftfeldmodelle ist die Rechengeschwindigkeit, die größer als bei MO-Methoden ist. Dazu kommt, dass die Kraftfeldmethoden einfacher sind und sich besser an große Moleküle anpassen lassen. Die Anzahl der Energieausdrücke für Bindungslänge, -winkel und Torsion wächst linear mit der Molekülgröße. Die Anzahl der nichtbindenden Wechselwirkungen wächst jedoch quadratisch mit der Molekülgröße. Für ein 1000-Atom-Molekül sind 500 000 Wechselwirkungen auszuwerten, während für ein Polymer mit 10 000 Atomen schon 50 Millionen Wechselwirkungen bei jedem Iterationsschritt auszuwerten sind. Demzufolge wird die Berechnungsdauer umso länger und der Rechner umso stärker belastet, je größer die Moleküle sind.

Mit allen Methoden können verschiedene Simulationen durchgeführt werden: Single Point, Molecular Dynamics, Monte-Carlo-Simulation. Molecular Dynamics-Simulationen geben Informationen über Variationen in Struktur und Energie mit der Zeit. Die Atome bewegen sich in dieser Simulation nach den Newton'schen-Bewegungsgesetzen. Für eine zufriedenstellende Lösung der Newton-Gleichung sind kleine Zeitschritte nötig, typisch ist ein Wert von einer fs (10^{-15} s) [63]. Monte Carlo Simulationen sind den Molecular Dynamics-Simulationen ähnlich mit dem Unterschied, dass das System einem zufälligen Weg durch den Konfigurations-

Raum folgt. Für eine erweiterte Diskussion Unterschiede und Anwendung der Simulations-Methoden erweist sich das Buch von Leach [64] hilfreich. Bei der Anwendung der Molecular Dynamics- und Monte Carlo-Simulation der Kraftfeldmethoden werden Gruppen wie -CH, -CH₂ und -CH₃ wie ein Atom behandelt ("United Atom"-Ansatz) [65].

In dieser Arbeit wurden die Simulationen mit Hilfe des Programms HyperChem 6.01 durchgeführt (im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Herges, Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel).

2.3.9 Oberflächenspannung

Die Flüssigkeiten und Feststoffe besitzen an Berührungsflächen mit einer fremden, nicht-mischbaren Phase eine durch einen besonderen energetischen Zustand charakterisierte Schicht. Diese Schicht wird "Grenzfläche" genannt. Unter der Berücksichtigung, dass jede Schicht in Wirklichkeit dreidimensional ist, ist es exakter, diese Schicht als "Grenzphase" zu bezeichnen [18]. Für eine kondensierte Phase, die eine Grenzfläche bildet, muss in die Beschreibung der Änderung der freien Enthalpie G nicht nur die Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Druck P berücksichtigt werden, sondern zusätzlich die Abhängigkeit von den Eigenschaften der Grenzfläche A :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,A} \cdot dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,A} \cdot dP + \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} \cdot dA \quad (2.44)$$

Die Gleichung 2.44 reduziert sich unter isothermen und isobaren Bedingungen zu:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} dA \quad (2.45)$$

Die Oberflächenspannung ist eine Grenzflächenspannung der Festkörper oder Flüssigkeiten gegenüber der Dampfphase, bzw. Luft [18]. Die Oberflächenspannung ist jene Kraft mit welcher sich ein "Oberflächensegment" von 1 cm Breite in Längsrichtung zusammenzieht [66]:

$$\sigma = \gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{P,T} \quad (2.46)$$

σ = Oberflächenspannung [N/m]

γ = Grenzflächenspannung [N/m]

Aus 2.45 und 2.46 resultiert:

$$dG = \gamma \cdot dA \quad (2.47)$$

Die Struktur der Oberfläche ändert sich mit der Zeit. Neu gebildete Oberflächen weisen andere Oberflächenspannungen auf als die, die schon im Gleichgewichtszustand sind. Dieses Phänomen wird bei dynamischen Meßverfahren berücksichtigt, wobei eine neue Ober- bzw. Grenzfläche im Verlauf des Meßvorgangs geschaffen wird. Im Vergleich dazu wird bei den statischen Verfahren die Grenzfläche nicht verändert. Flüssige Polymere haben eine Viskosität. Aus diesem Grund sind zum Messen von Polymereoberflächenspannungen die statischen Methoden geeignet, wie z.B. die Methode des hängenden Tropfens (Pendant-Drop-Methode) oder die Wilhelmy-Plattenmethode. Die Oberflächenspannung flüssiger Polymere hängt von deren chemischer Struktur ab: von Grundbausteinen, Endgruppen, Molmasse. Oberflächenspannungen variieren nicht sehr stark mit der Temperatur [18]. Werden die experimentell ermittelten Oberflächenspannungen gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen, erhält man die Gibbs-Adsorptionisotherme. Aus dieser Auftragung kann man die kritische Mizellenbildungskonzentration CMC ermitteln.

In diese Arbeit wurden die Ober- und Grenzflächenspannungen der Polymerlösungen mit der Pendant-Drop-Methode gemessen. In dieser Methode wird an einer Dosiernadel ein Tropfen geformt. Die Form des Tropfens ist charakteristisch für den Gleichgewichtszustand zwischen Schwerkraft und Oberflächenspannung. Dieses Kräftegleichgewicht wird durch Young-Laplace-Gleichung beschrieben:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = (\rho - \rho_{\text{außen}}) \cdot g \cdot h \quad (2.48)$$

ΔP = Druckdifferenz zwischen Tropfeninnerem und Außenmedium

ρ = Dichte der Polymerlösung

$\rho_{\text{außen}}$ = Dichte des Außenmediums (Luft oder ein Lösungsmittel)

h = Höhe des Tropfens

g = Erdbeschleunigung

R_1, R_2 = Hauptkrümmungsradien des Tropfens

Der Tropfen wird photographiert und sein Durchmesser an verschiedenen Stellen gemessen (Abb. 2.3).

$$\sigma = F \left(\frac{d_s}{d_e} \right) \cdot d_e^2 \cdot g \cdot |\rho - \rho_{\text{außen}}| \quad (2.49)$$

F = empirische Konstante

d_e = äquatorialer Durchmesser

d_s = Durchmesser einer horizontalen Fläche konstruiert durch die Differenz zwischen dem Apex des Tropfens und dem äquatorialen Durchmesser

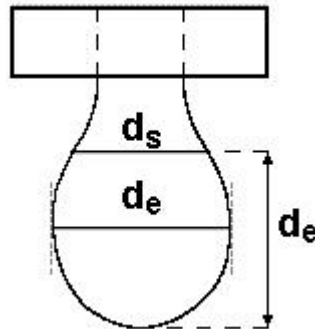


Abbildung 2.3: d_e und d_s eines hängenden Tropfens

2.3.10 Klebende Eigenschaften

Nach DIN-Norm 16920 und DIN EN 923 ist ein Klebstoff ein nichtmetallischer Stoff, der Füge­teile durch Adhäsion und Kohäsion verbinden kann [67, 68]. Adhäsion bedeutet das Haften gleicher oder verschiedenartiger Stoffe aneinander, Kohäsion die innere Festigkeit eines Werkstoffes.

Die Bindungskräfte bewirken den Zusammenhalt von Molekülen der gleichen Art oder unterschiedlicher Art in der Adhäsionszone. Sie lassen sich in die schwächeren zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die starken chemischen Bindungen unterteilen (Tab.2.6) [69, 67]. Allerdings treten chemische Bindungen nur bei sehr wenigen Kombinationen von Klebstoffen und Füge­teilen auf [67].

Es gibt viele Theorien über den Mechanismus der Adhäsion. Diese Theorien erlauben qualitative Aussagen über das Kleben, aber quantitativ gesehen sind sie nicht zufriedenstellend. Wegen der großen Anzahl von beteiligten Prozessen ist es schwierig, die eine oder andere Theorie zu bestätigen. Die wichtigsten Theorien sind [70]:

Mechanische Theorie: Die mechanischen Bindungen zwischen den aneinander haftenden Körpern sind für die Adhäsion zuständig.

Elektrostatische Theorie: Die Adhäsionkräfte sind als Coulomb'sche Anziehungskräfte

Tabelle 2.6: Bindungsarten in Klebungen

Art	Reichweite der Bindungskräfte [nm]	Bindungsenergien [kJ/mol]
Chemische Bindungen		
kovalente	0,1-0,2	150-950
ionische	0,3-0,5	100-400
metallische	0,2-0,3	400-800
Zwischenmolekulare Wechselwirkungen		
Wasserstoffbrückenbindungen	0,3-0,5	<50
van-der-Waals-Bindungen	0,3-0,5	<60

zwischen den zwei Komponenten anzusehen. Diese Kräfte entstehen durch die Bildung einer elektrischen Doppelschicht geformt durch Potentialsaustausch.

Adsorptionstheorie: Die Kräfte, die für das Kleben verantwortlich sind, sind vom Typ van-der-Waals. Diese Kräfte sind nur bei molekularen Entfernungen aktiv; dies erfordert eine vollständige Benetzung des Fügeteils mit Klebstoff. Gute Klebrigkeit ist dann zu erwarten, wenn der Klebstoff als Flüssigkeit oder Lösung das Füge teil anfeuchtet.

Diffusionstheorie: Die Adhäsion entsteht durch gegenseitiges Diffundieren der Moleküle des Klebstoffs und der Moleküle des Substrats. Eine Diffusions-Bindung ist durch das Verschwinden einer scharfen Grenze zwischen den zwei Phasen charakterisiert. Diese Theorie ist im Fall großer Polymere anwendbar, erklärt aber nicht das Kleben von Polymeren an Glas oder Metall.

Nach dem Verfestigungsmechanismus (organische Klebstoffe und Silicone) lassen sich die Klebstoffe einteilen in :

1. physikalisch abbindende Klebstoffe
2. chemisch härtende Klebstoffe
 - 2.1. Polymerisationsklebstoffe
 - 2.2. Polykondensationsklebstoffe
 - 2.3. Polyadditionsklebstoffe

Bei den physikalisch abbindenden Klebstoffen handelt es um Klebstoffe, die bereits beim Auftragen im chemischen Endzustand sind. Verschiedene Arten von physikalisch abbindenden

Polymere sind in Tab. 2.7 eingetragen [67].

Tabelle 2.7: Physikalisch abbindende Klebstoffe

Bezeichnung	Art der Abbindung	Anwendungsgebiete
Schmelzklebstoffe	Erstarren der Schmelze	Verpackungsindustrie, Holz verarbeitende Industrie, Elektrotechnik
Lösungsmittelhaltige Nass- klebstoffe	Verdunsten von Lösungsmittel	Haushaltsklebstoffe
Kontaktklebstoffe		Fußbodenverklebung, Automobilindustrie, Schuhherstellung
Dispersionsklebstoffe	Verdunsten von Wasser	Lebensmittelindustrie
Wasserbasierende Klebstoffe		Papierverklebungen, Tapeten
Haftklebstoffe	durch Oberflächenkontakt dauerklebrige Schichten	Klebebänder, Wundpflaster, Etiketten
Plastisole	Sol-Gel-Prozess durch Erwärmung	Karosseriebau

Die Prüfung eines Klebers besteht darin, den Klebstoff als individuelle Verbindung zu prüfen, und außerdem die Verklebung zu prüfen [70]. Wichtig für klebende Eigenschaften sind rheologische und mechanische Eigenschaften, Feststoffgehalt im Klebstoff, Glasübergangs- und Schmelztemperatur usw.. Die Prüfung der Verklebung kann nach zerstörungsfreien oder zerstörenden Verfahren laufen. In die erste Kategorie fallen akustische, elektrische, thermische und Strahlungsverfahren. Sie ermöglichen den Gewinn von Informationen über Fehlstellen der Klebeschicht (Benetzungsfehler, Lunker). Bei den zerstörenden Prüfverfahren werden Festigkeitswerte ermittelt. Für diesen Zweck werden die Verklebungen mit verschiedenen Beanspruchungsarten getestet (Abb. 2.4) [67, 69].

Zur Klebfestigkeit tragen sowohl die Adhäsion als auch die Kohäsion bei. Nach einer Beanspruchung sind drei Arten von Brüchen möglich: Bruch in der Kohäsionszone, in der Adhäsionszone, im Substrat (Materialbruch). Die klebstoffspezifische maximale Belastbarkeit einer Verklebung ist erreicht, wenn beim Testen der Bruch in der Kohäsions- und nicht in der Adhäsionszone erfolgt [70, 71].

In dieser Arbeit wurde die Klebrigkeit der Polymere mit einer modifizierten Form des von Massoud und Bauer entwickelten Geräts und mit dem Prüfgerät Zwick 1474 getestet.

Bei dem Massoud-Bauer Gerät handelt es sich um ein Klebkraftmessgerät, welches die Entwicklung der Klebkraft einer Lösung beim Trocknungsprozeß kontinuierlich zu verfolgen ermöglicht. Das Gerät ist in Abb. 2.5 schematisch dargestellt. Um Schwankungen der

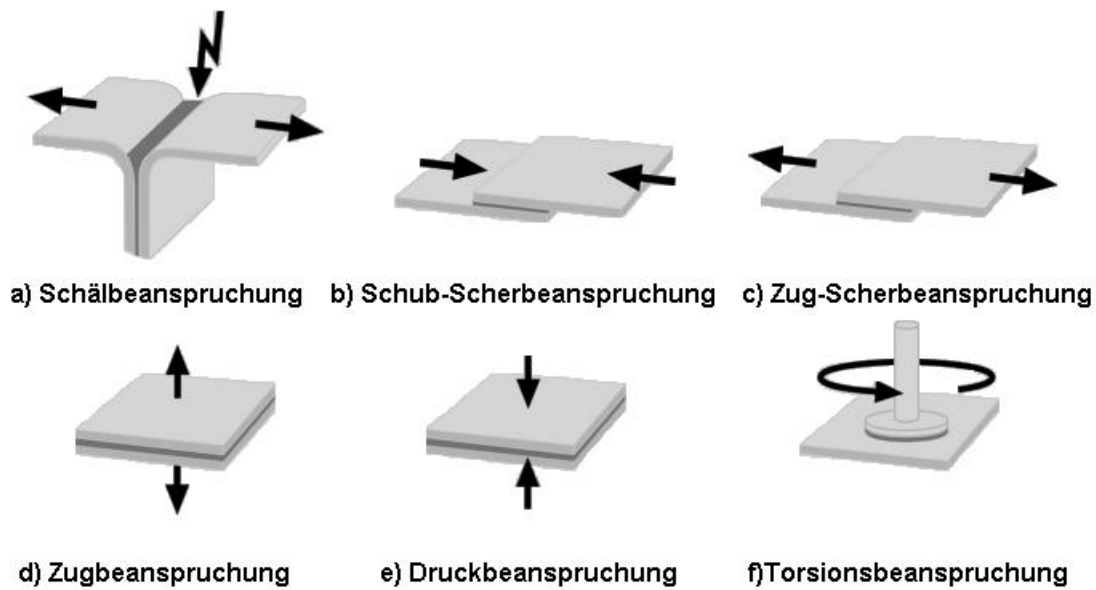


Abbildung 2.4: Beanspruchungsarten einer Klebung

Messwerte wegen sich ändernder atmosphärischer Bedingungen zu vermeiden, wurde das Gerät in einem Container mit einer Luftfeuchte zwischen 50-60% installiert [72]. Die Kalibrierung der Blattfeder erfolgt durch das Auflegen von Körpern mit definierten Massen auf die Befestigung des Oberstempels.

Das Prüfgerät Zwick 1474 ist ein Universalprüfmaschine für Zug- und Biegeprüfungen an Metallen und Kunststoffen. Die Maschine ist mit einer berührungslosen Längenmesseinrichtung auf Infrarotbasis ausgestattet.

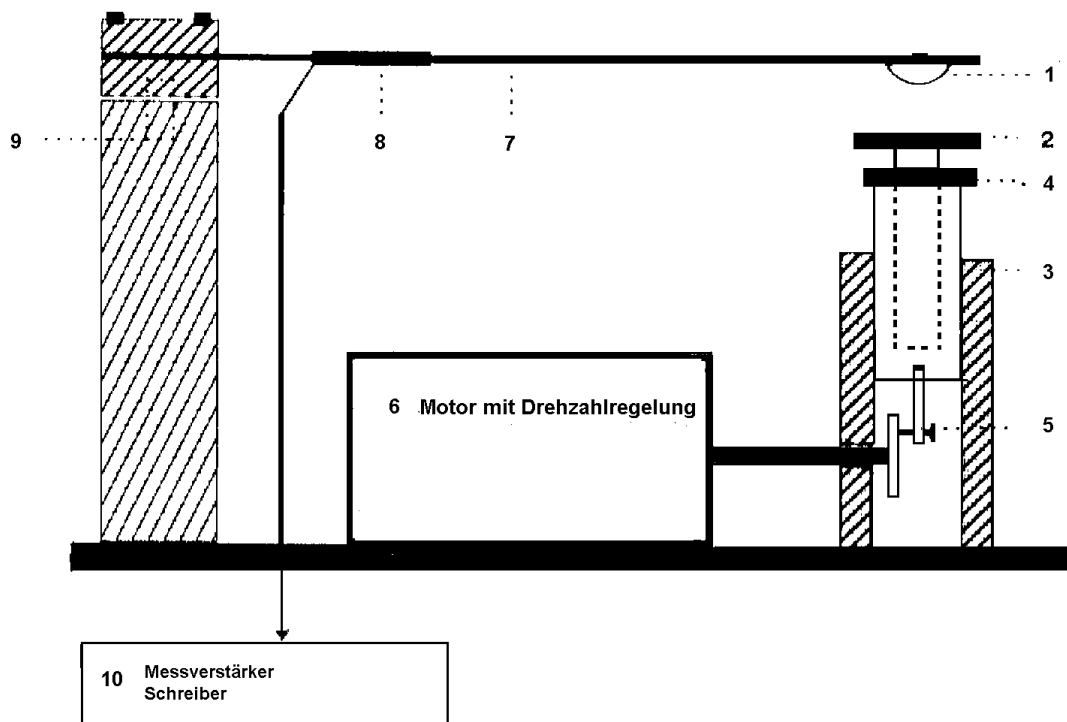


Abbildung 2.5: Aufbau des Klebkraftmeßgerätes nach Massoud-Bauer: 1) Oberstempel; 2) Unterstempel; 3) beweglicher Kolben; 4) Feingewinde arretierbar mit Rändelschraube; 5) Exzenter mit Pleuel; 7) Blattfeder; 8) Dehnungsmeßstreifen; 9) schwenkbare Halterung

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Monomersynthese

3.1.1 Synthese von 2,4,6-Tri-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, GEL (1)

Die Synthese von **1** erfolgt nach einer klassischen β -Eliminierung bei Aldonolactonen. D-Glucono-1,5-lacton besitzt am C-2 wegen der Präsenz einer Carboxylgruppe am C-1 ein acides Wasserstoffatom. Unter basischen Bedingungen und Anwesenheit eines Acetylierungsreagenz wird dieses H-Atom leicht eliminiert. Bei der Reaktion von Glucono-1,5-lacton mit Essigsäureanhydrid im Überschuss in Pyridin wird neben **1** auch eine zweifach ungesättigte Verbindung, 3-Acetoxy-6-acetoxymethylpyran-2-on (**2**) gebildet [73]. Die Verbindung **1** lässt sich auch durch Reaktion der 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose mit Methylsulfoxid-triethylamin-sulftrioxid [74, 75, 76] oder durch Peroxidation von 3-Deoxyhex-2-enose synthetisieren [77].

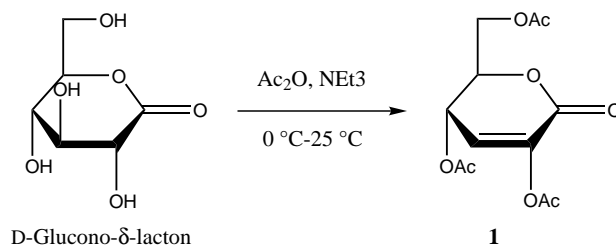


Abbildung 3.1: Umsetzung von D-Glucono- δ -lacton

In dieser Arbeit wurde die Verbindung **1** durch die Methode von B. Skeries [16] hergestellt (Abb. 3.1). Unter diesen Bedingungen wurde das Nebenprodukt **2** in ^1H -NMR Spektren nur als Spur oder gar nicht identifiziert. Neben Verbindung **1** wurden mittels GC-MS zwei andere Substanzen in kleiner Menge identifiziert. Es handelt um ein Isomer von **1** und eine Verbindung (**4**), die sich als totalacetyliertes Lacton nachweisen ließ. Die Struktur des Isomeren (**3**) konnte nicht ermittelt werden. Mittels GC-MS und GC-FID wurde das Verhältnis dieser drei Verbindungen ermittelt. Der Anteil der Verunreinigungen beträgt bezüglich ungefähr 1-5 mol-% **3** und 8 mol-% **4**. Bei der Berechnung wurde ein Responsefaktor = 1 für alle Verbindungen angenommen. Weil GEL als Sirup vorliegt, ist eine Trennung bzw. Reinigung durch Recrystallization nicht möglich. Die Verbindungen besitzen für alle getesteten Lösungsmittelsysteme sehr ähnliche R_f -Werte, die eine Trennung durch Säulenchromatographie nicht möglich machten, auch nicht in wiederholten Versuchen. Die weiteren Arbeiten ergaben, dass beide Substanzen die Polymerisationsreaktion nicht stören. Zur Berechnung der Copolymerisationsparameter wurden die Daten unter Annahme eines Anteils von 8 mol-% der Verbindung **4** korrigiert. Die Tabellen enthalten die unkorrigierten Werte.

Das sirupartige GEL lässt sich zudem nur schwer von Lösungsmitteln befreien, kleine Mengen von Ethylacetat waren immer nachweisbar. Mittels ^1H -NMR konnte die Präsenz von Wasser und Essigsäure in GEL nicht eindeutig festgestellt werden. Die Synthese wurde in einem Maßstab von bis zu 2 Kg eingesetztes Glucono-1,5-lacton im Laboratorium durchgeführt.

3.1.2 Synthese von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,6-di-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, LL (**5**)

Die Synthese von **5** erfolgt wie bei **1** [78]. Auch hier wird das acide Wasserstoffatom am C-2-Atom des Lactobionolactons [79] im Laufe der Acetylierung eliminiert.

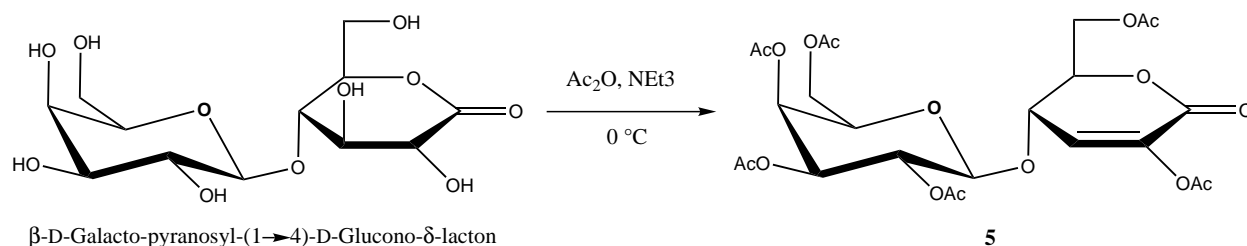


Abbildung 3.2: Umsetzung des Lactobionolactons zu **5**

3.2 Radikalische Copolymerisation des GEL mit Itaconsäurederivaten

Die Itaconsäure lässt sich durch biotechnologische Verfahren (Fermentation) aus Kohlenhydraten (Glucose z.B) herstellen. Daher gilt sie als nachwachsender Rohstoff und als ein geeignetes Rohmaterial bzw. eine Ausgangsverbindung für umweltschonende und nachhaltige Produkte.

Die Itaconsäurederivate sind nach ihren Q- und e-Werten Elektronenakzeptorverbindungen (Tab. 3.1) [80]. Die Monomere aus dieser Klasse copolymerisieren z.B. mit Vinylstearat Styrol, Vinylacetat und Methylmethacrylat [81, 82, 83, 84].

Tabelle 3.1: Q-, e-Werte der Itaconsäurederivaten

Monomer	Q	e
Itaconsäure	0,78	1,07
Dimethylitaconat	0,73	0,57
Diethylitaconat	1,04	0,88
Dibutylitaconat	0,82	0,57

Frühere Untersuchungen des GEL haben ergeben, dass GEL mit Elektronenakzeptorenverbindungen nicht copolymerisiert [16, 15]. In dieser Arbeit wurden Versuche zur Copolymerisation des GEL mit Itaconsäure (IS), Itaconsäureanhydrid (IA) und Dimethylitaconat (DMI) durchgeführt. Im Fall des Itaconsäureanhydrid sind die Q- und e-Werte nicht im "Polymer Handbook" angegeben [80]. Aufgrund seiner Ähnlichkeit mit Itaconsäure sind allerdings ähnliche e-Werte anzunehmen [85].

Daten einiger ausgewählter Versuche sind in der Tabelle 3.2 angegeben. Bei dem Versuch mit Itaconsäure (gleiche Bedingungen wie bei A2 und A3) wurde keine Polymerbildung beobachtet.

Bei der Copolymerisation des GEL mit DMI wurde ein Polymer mit 26 % Ausbeute erhalten. Nach Elementaranalyse-Bestimmungen und ^1H NMR Berechnungen sind nur bis 2 mol-% Saccharideinheiten im Copolymer eingebaut. Durch einen Vergleich des FT-IR Spektrums des Copolymer Poly[(GEL)-co-(DMI)] mit dem Spektrum des Homopolymers des DMI lassen sich nur die Banden der Dimethylitaconateinheit erkennen. Vermutlich sind die Banden des GEL entweder nicht vorhanden, also kein GEL angebaut, oder von den intensiveren Banden des DMI überlagert.

Tabelle 3.2: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit Itaconsäurederivaten

Copol. ^a	Comon.	Einsatz [mol-%] GEL : M ₂	Zusammensetz. GEL : M ₂ [mol-%]		Ausb. ^d [wt-%]	\overline{M}_w^e [g/mol]
			Element ^c	NMR		
A1^a	DMI	50 : 50	2,8 : 97,2	0,5 : 99,5	26	40640
A2^b	IA	33,33 : 66,66	1,7 : 98,3	—	17	—
A3^b	IA	25 : 75	—	—	15	—
A4^a	IA	50:50	—	—	4	—
A5^a	IA	33,33 : 66,66	—	—	11	—

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt.

b) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 2 mol-% BOP und 2 mol-% AIBN bei 80 °C durchgeführt.

c) Elementaranalyse mittels Kohlenstoffbilanz. d) Isolierte Produkte. e) GPC-MALLS CHCl₃-Lösung.

Die NMR-Spektren des Copolymer des GEL mit DMI sind von den Signalen des Dimethylitaconatbausteins geprägt. Die Signale der Saccharideinheit sind entweder schwach vorhanden oder gar nicht zu beobachten. Dies weist auf einen geringen Einbau des GEL im Copolymer hin. In ¹H-NMR-Spektrum sind nur die Signale der Acetylgruppen bei 2-2,15 ppm erkennbar, während die Signale der Ringprotonen nicht vorhanden sind. In ¹³C-NMR-Spektren sind auch nur die Signale der Acetylgruppen zu finden, die auf geringfügigen Einbau des GEL schließen lassen.

Mit Itaconsäureanhydrid als Comonomer wurden ebenfalls Copolymere mit geringem Einbau des Saccharidbausteins, oder nur Homopolymere des IA erhalten. In ¹H-NMR-Spektren sind in dem Bereich, in dem für die anderen Copolymere die Signale der Ringprotonen zu beobachten sind, keine oder sehr schwache Signale vorhanden. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum konnte bei vielen Versuchen (hier zum Beispiel A4 und A5) der Polymerisation des GEL mit IA keine Information gewonnen werden, da nur die Signale des IA erscheinen. In den ¹³C-NMR Spektren von A2 und A3 sind die Signale der Acetylgruppen des GEL bei 20 ppm und die Signale der Ringkohlenstoffe bei 60-80 ppm schwach zu beobachten; es ist somit GEL in geringem Maße eingebaut worden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Monomere der Itaconsäureklasse nicht für die Copolymerisation mit GEL geeignet sind. Die Reaktivität der Monomere, die aus den Q-Werten hervorgeht, ist größer als die des GEL und bevorzugt einen Einbau des Itaconsäurederivats in die Polymerkette. Dabei spielen die elektronischen Eigenschaften eine

wichtige Rolle. Alle Derivate der Itaconsäure sind Elektronenakzeptorenverbindungen ebenso wie GEL. Da GEL eine niedrige Reaktivität besitzt, benötigt es als Copolymerisationspartner eine Verbindung mit Elektronendonoreneigenschaften.

3.3 Radikalische Copolymerisation des GEL mit Vinylestern

Das Verhalten des GEL in Copolymerisation wurde bereits zuvor für Systeme wie z.B. GEL / Vinylacetat und GEL / Vinylpyrrolidon untersucht [10, 15]. Anhand von drei Comonomeren des Typs Fettsäurevinylester werden in dieser Arbeit das kinetische Verhalten, strukturelle Faktoren sowie die Auswirkung auf die Eigenschaften der Copolymere behandelt. Dem Einfluss der Länge der Seitenkette des Vinylesters gilt besondere Beachtung. Die eingesetzten Vinylester besitzen unterschiedliche Seitenkettenlängen. Die Anzahl der Seitenketten-C-Atome nimmt in der Reihe Vinylbutyrat (4 C-Atomen), Vinyldecanoat (10), Vinyllaurat (12), Vinylstearat (18) zu. Die Zunahme der Seitenkettenlänge bewirkt eine größere sterische Ausdehnung und eine Zunahme der Hypophilicät. Da die sterische Ausdehnung der Monomere eine wichtige Rolle in der Copolymerisationskinetik spielt, wird für die Vinylester, je nach Seitenkettenlänge, unterschiedliches Verhalten erwartet. Die Seitenkette beeinflusst ebenfalls die Beweglichkeit der Polymerkette, was sich auf die Glasübergangstemperatur auswirken sollte. Die Veränderung der Eigenschaften über die Länge der Seitenkette hat interessante Anwendungsperspektiven.

3.3.1 Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinylbutyrat

Copolymerisations-Parameter

Ein wichtiger Punkt zur Beschreibung kinetischer Verhältnisse bei einer Copolymerisation ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Copolymeren als Funktion der Monomerzusammensetzung. Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter für das System GEL / VBu wurden Copolymerisationen bei verschiedenen Zusammensetzungen im Ansatz in Toluol bei 70 °C durchgeführt. Die Copolymerisationen wurden früh abgebrochen, um niedrige Umsätze zu erreichen. In Tabelle 3.3 sind die Daten aufgeführt.

Alle Copolymere sind gelbliche Feststoffe, die leicht brüchige Filme bilden. Über die Monomerzusammensetzung des Feeds und des Copolymers wurden mittels der Kelen-Tüdös-

Tabelle 3.3: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit VBu

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VBu	Zusammensetzung GEL : VBu [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	Tg °C
		Element ^b	NMR			
B1	10 : 90	18,1 : 81,9	18,2 : 81,8	10	33 480	39
B2	20 : 80	23,5 : 76,5	25,0 : 75,0	17	27 630	74
B3	30 : 70	31,9 : 68,1	32,9 : 67,1	23	33 270	99
B4	40 : 60	34,1 : 65,9	35,4 : 64,6	15	19 380	100
B5	50 : 50	40,1 : 59,9	44,8 : 55,2	9	54 420	113
B6	70 : 30	41,9 : 58,1	47,3 : 52,7	5	58 000	—

a) Die Copolymerisation wurde in Toluol mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C mit 6 mol/L_{LM} Gesamtmonomerkonzentration durchgeführt. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Ausbeute, isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

und Fineman-Ross-Methode die Copolymerisationsparameter bestimmt (Tab. 3.4). Beide Copolymerisationsparameter sind kleiner als 1, aber nicht gleich gross. Wie erwartet zeigt GEL ein r-Wert nahe null. Weil beide r-Werte kleiner als 1 sind, wird das Kreuzwachstum bevorzugt und das fremde Monomer addiert. Der r-Wert für VBu ist größer als der Wert von GEL. Dieses weist auf eine Bevorzugung der Addition des VBu an ein Makroradikal gegenüber der Addition des GEL hin. Dieses Verhalten zeigt, dass der Wendepunkt im Copolymerisationsdiagramm bei kleineren GEL-Konzentrationen liegt. GEL ist nicht zur Homopolymerisation fähig. Daher ergibt sich, dass ab 50 mol-% GEL im Ansatz vorzugweise alternierende Copolymere entstehen. Im Vergleich dazu lässt sich VBu homopolymerisieren. Die Copolymere mit überwiegend VBu in Ansatz werden mehrere Vinylbutyrateneinheiten hintereinander im Copolymer einbauen. Diese Tendenz nimmt mit steigendem Anteil des GEL im Ansatz ab und die Alternanz der Monomereinheiten wird ausgeprägter.

In Abb. 3.3 ist das Copolymerisationsdiagramm des Systems dargestellt. Wie für den Fall, dass beide r kleiner als 1 sind, zu erwarten, schneidet die Kurve die ideale Copolymerisationsdiagonale. Weil GEL kein Homopolymer bildet, wird die Kurve allerdings nicht 100 mol-% GEL Anteil im Copolymer erreichen. Die Kurve zeigt die Tendenz ab 50 mol-% im Feed parallel zur Abszisse zu verlaufen.

Der Schnittpunkt gibt die Konzentration an, bei denen die Zusammensetzung im entstandenen Copolymer die gleiche wie in der Monomermischung ist. Diese azeotrope Zusammen-

Tabelle 3.4: Unterschiedlich ermittelte Copolymerisationsparameter des GEL und VBu, sowie Q- und e-Werte des GEL

Linearisierte Copolymerisationsgleichung	r_{GEL}	r_{VBu}	Q_{GEL}	e_{GEL}
Fineman-Ross ^{a)}	0,07	0,43	0,010	0,99
Kelen-Tüdös	0,03	0,40	0,009	1,25

a) Gemittelte Werte aus den Gleichungen 2.9 und 2.10

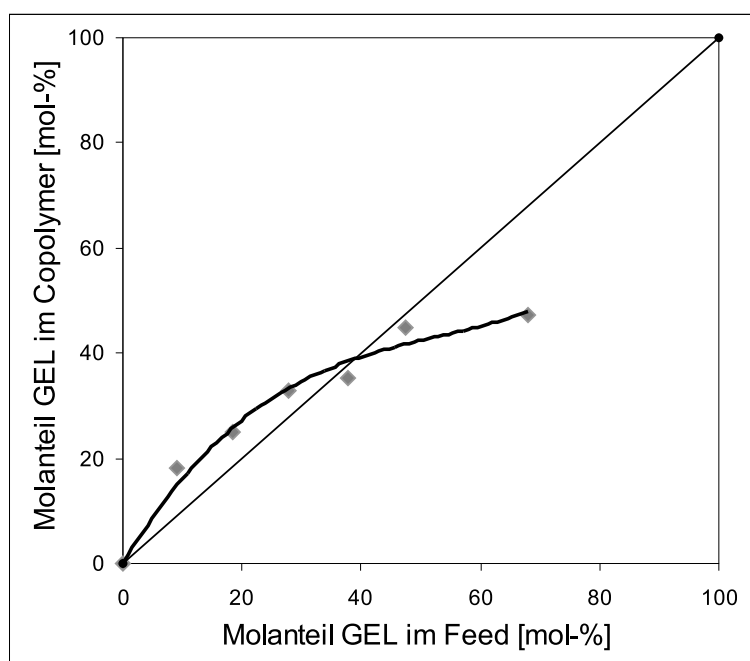


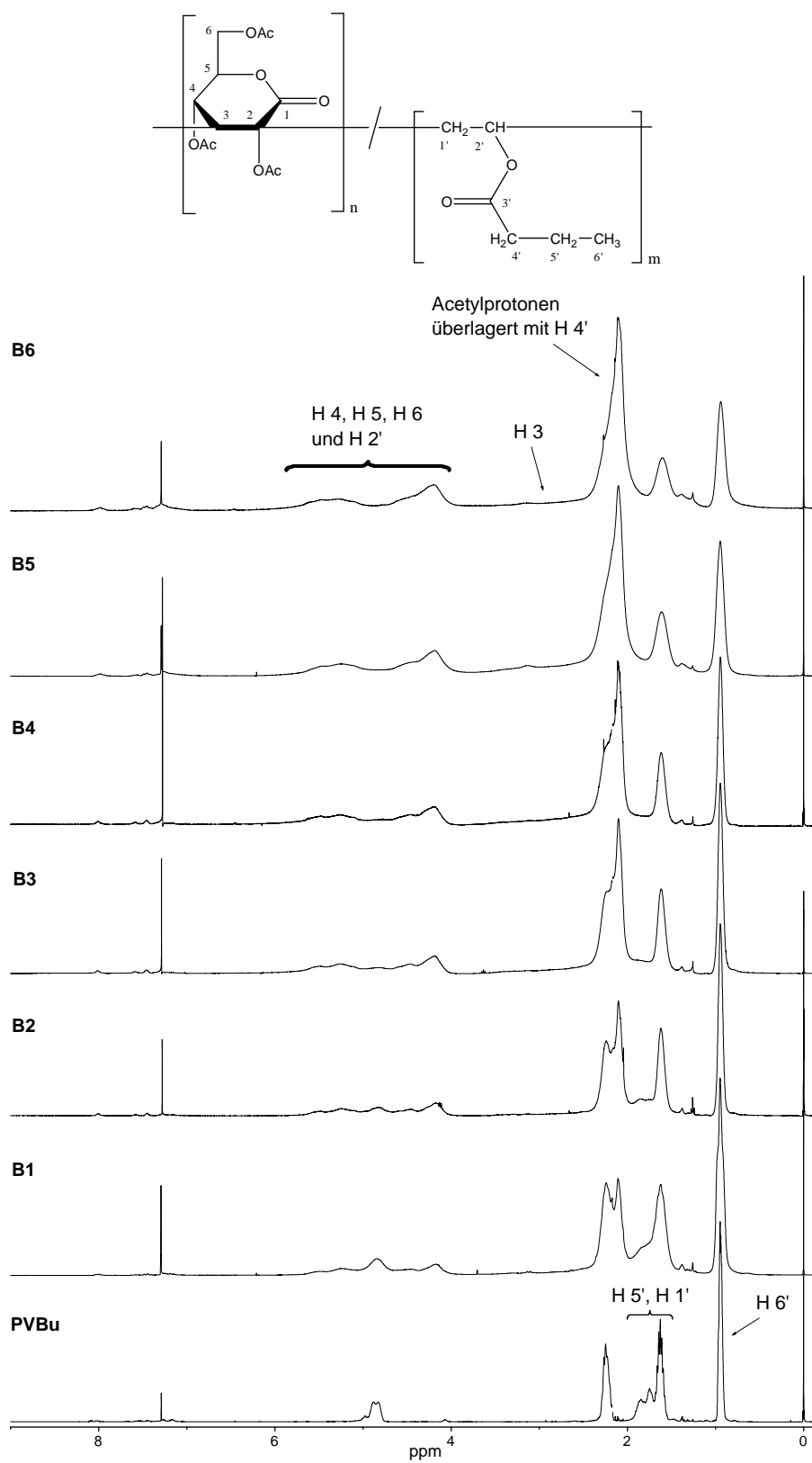
Abbildung 3.3: Copolymerisationsdiagramm des GEL / VBu- Copolymerisationssystem

setzung lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)} \quad (3.1)$$

Nach dieser Formel liegt die azeotrope Zusammensetzung für GEL : VBu bei 38 : 62 mol-%.

Die Q- und e-Werte des GEL wurden nach Alfrey und Price (Gleichungen 2.16 und 2.17) berechnet. Dafür wurden die Q- und e-Werte des VBu (0,024, bzw. -0,89) aus der Literatur verwendet [80]. Nach den berechneten Q- und e-Wert (Tab. 3.4) kann bei dem GEL von einer wenig reaktiven Komponente mit starken Elektronenakzeptoreigenschaften gesprochen

Abbildung 3.4: $^1\text{H NMR}$ -Spektren der Copolymere B1- B6 in CDCl_3 bei Raumtemperatur

werden.

In Abb. 3.4 sind die ^1H -NMR-Spektren der GEL / VBu Copolymere bei verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt. In allen Spektren sind die Signale des Zuckerbausteins und der Vinylbutyratereinheit deutlich zu erkennen. Vergleicht man die Spektren miteinander, sind viele Veränderungen festzustellen. Mit der Zunahme des Zuckeranteils verbreitern sich die Signale, insbesondere die Signale der Kettenatome. Dies ist ein Zeichen für die zunehmende Kettensteifigkeit im Copolymer. Das Signal der Methylengruppe der Vinylbutyratereinheit in der Hauptkette des Copolymer bei 1,7-2 ppm verbreitert sich und verliert seine Form mit zunehmendem Anteil des Zuckerbausteins im Copolymer. Ein Vergleich zwischen den Spektren des Homopolymer des Vinylbutyrats mit denen der Copolymere zeigt deutlich die Tendenz eines Übergangs von einem klar definierten Peak zu einer vom Signal der Acetylschutzgruppen des GEL überlagerten Peakgruppe. Die konstitutionsabhängigen Signale des Saccharidbausteins überlagern sich mit den Resonanzsignalen des Vinylbutyrats. Diese Überlagerung erschwert die quantitative Auswertung und vertiefende strukturelle Aussagen.

Thermische Eigenschaften

Die Glasübergangstemperatur des Polyvinylbutyrats liegt nach Literaturangaben bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ [86]. Eine eigene Bestimmung der Glasübergangstemperatur des selbst hergestellten Homopolymeren war nicht möglich, da die Umwandlungstemperatur zu nah an der Grenze des uns zugänglichen Meßbereichs liegt. Die Analyse der Glasübergangstemperaturen (T_g) der Reihe von GEL/VBu-Copolymere zeigt eine Zunahme der T_g mit dem Saccharidmonomeranteil (Abb. 3.5). Die Ursache dafür ist die Steifigkeit, die die Zuckerbausteine in die Hauptkette bringen. Die Polyvinylbutyrat-Ketten sind flexibel, was sich im niedrigen Wert der Glastemperatur spiegelt. Die Zuckerbausteine sind dagegen aufgrund des Rings starr. Wird dieser Ring in die Hauptkette des Copolymer eingebaut, ist die Copolymerkette nicht mehr so beweglich wie im Fall des Vinylbutyrat-Homopolymeren. Die Folge ist, dass die Kette umso starrer wird und der T_g -Wert umso höher liegt, je mehr Zuckerbausteine in die Kette eingebaut sind.

Die GEL/Vinylbutyrat-Copolymere liegen bei Raumtemperatur unter der Glasumwandlungstemperatur und somit im Glaszustand vor. Wegen den hohen T_g -Werten bilden sie bei Raumtemperatur spröde Filme. Der Anstieg der T_g mit dem Zuckermomereinbau ist stark ausgeprägt. Er beträgt bis zu $72\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb 3.5).

Durch die Verwendung der Gordon-Taylor-Gleichung, 3.2, kann die Glasumwandlungstemperatur eines hypothetischen Homopolymer des GEL aus den Glastemperaturen des Polyvi-

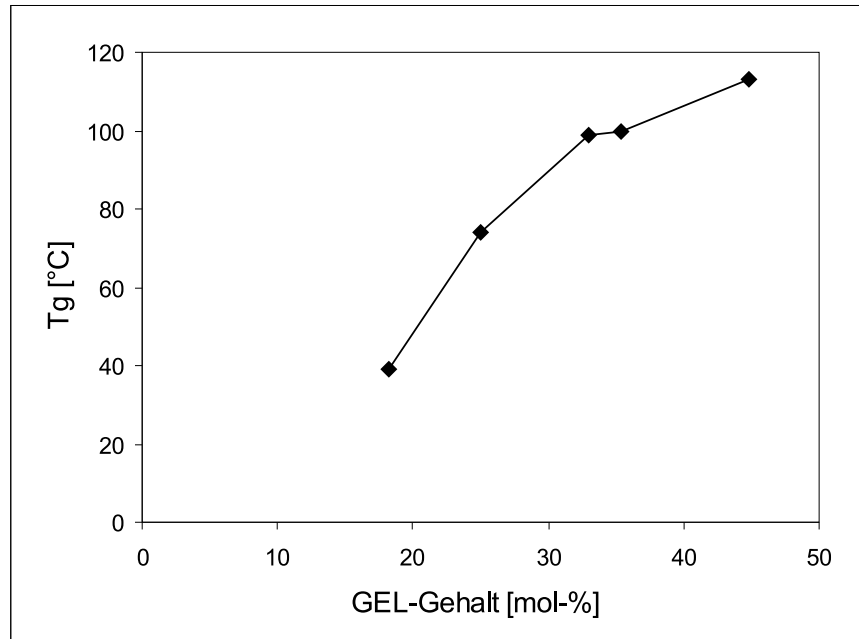


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des T_g -Wertes der GEL / VBu Copolymere vom Saccharidanteil (T_g aus zweite Messkurve, $20^\circ\text{C} / \text{min}$)

nylbutyrat und der Copolymere berechnet werden:

$$T_{g(\text{cop})} = K \cdot (T_{g(B)} - T_{g(\text{cop})}) \cdot \frac{w_B}{w_A} + T_{gA} \quad (3.2)$$

wobei:

$$K = \frac{\beta_{(B)}^s - \beta_{(B)}^g}{\beta_{(A)}^s - \beta_{(A)}^g} \quad (3.3)$$

$T_{g(\text{cop})}$ = Glasstemperatur der Copolymere

$T_{g(A)}$, $T_{g(B)}$ = Glasstemperatur des Homopolymers A, bzw. des Homopolymers B

w_A , w_B = Massenbruch der Struktureinheit A, bzw. der Struktureinheit B

β = spezifischer Ausdehnungskoeffizient von Schmelze (s) und Glas (g)

Die Gordon-Taylor Gleichung ergibt gute Ergebnisse, wenn die Glasstemperaturen mit dem GEL-Anteil linear variieren. Dieses ist allerdings nicht für alle Systeme erfüllt. Der Verlauf der Abhängigkeit der Glasstemperaturen von dem Massenanteil kann konkav oder konvex sein. Die Glasstemperatur des hypothetischen Homopolymer des GEL lässt sich aus dem Ordinatenabschnitt der Auftragung des T_g der Copolymere gegen $(T_{g(B)} - T_{g(\text{cop})}) \cdot (w_B/w_A)$ berechnen (Abb. 3.6). Infolgedessen kann der T_g -Wert im Bereich von 172 - 197°C liegen. Glümer hat aus der Untersuchung des System GEL/VPy die T_g des GEL-Homopolymeren

nach derselben Gleichung ermittelt [15]. Der dort gefundene Bereich von 143-163 °C liegt deutlich unter dem aus dem GEL/VBu-System berechneten.

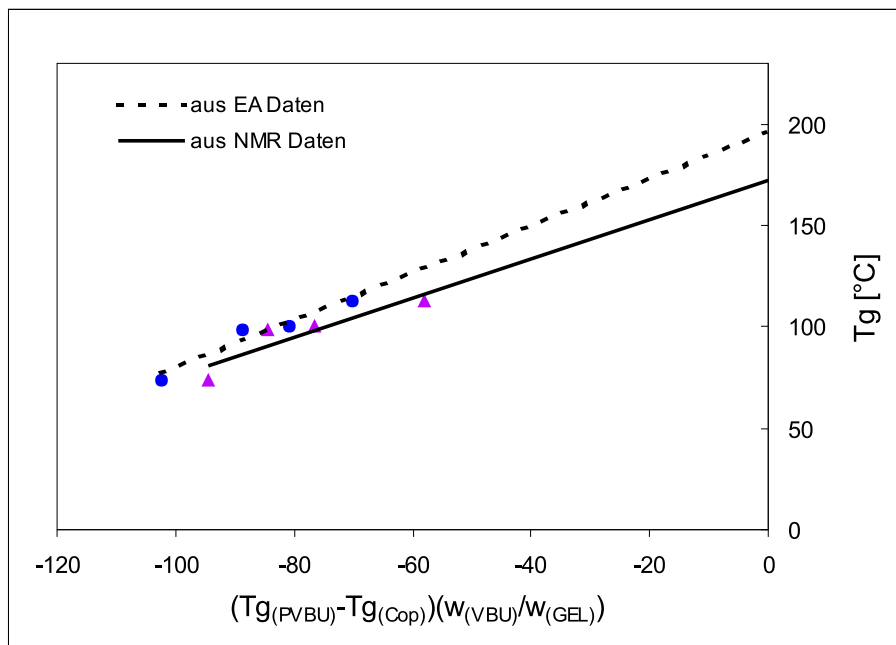


Abbildung 3.6: Auftragung der T_g -Werte nach der Gordon-Taylor-Gleichung

Optische Aktivität

Werden die spezifischen optischen Drehungen der synthetisierten GEL/VBu-Copolymere gegen deren Zusammensetzung aufgetragen, ergibt sich eine wenig von einem linearen Verhalten abweichende Abhängigkeit (Abb. 3.7). Die optische Aktivität wurde in Chloroform bei Raumtemperatur gemessen. Die spezifische optische Drehung und molare Drehung wurden nach den Gleichungen 2.20, bzw. 2.21 und 2.22 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.5 eingetragen. Die Abhängigkeit der spezifischen optischen Drehung vom GEL-Anteil im Copolymer (m_{GEL} = mol-% GEL im Copolymer) folgt der Gleichung:

$$[\alpha]_D^{23} = 0,27 \cdot m_{GEL} + 27 \quad (3.4)$$

Wird nach der erhaltenen Gleichung der Wert für ein Homopolymer des VBu berechnet, erhält man einen Wert von $27 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$. Dieser Wert überrascht, denn Polyvinylbutyrat sollte wie alle Polymere der achiralen Vinylverbindungen keine optische Aktivität zeigen. Dieses Verhalten deutet auf einen Einfluss des Vinylbutyrats auf den Saccharidbaustein,

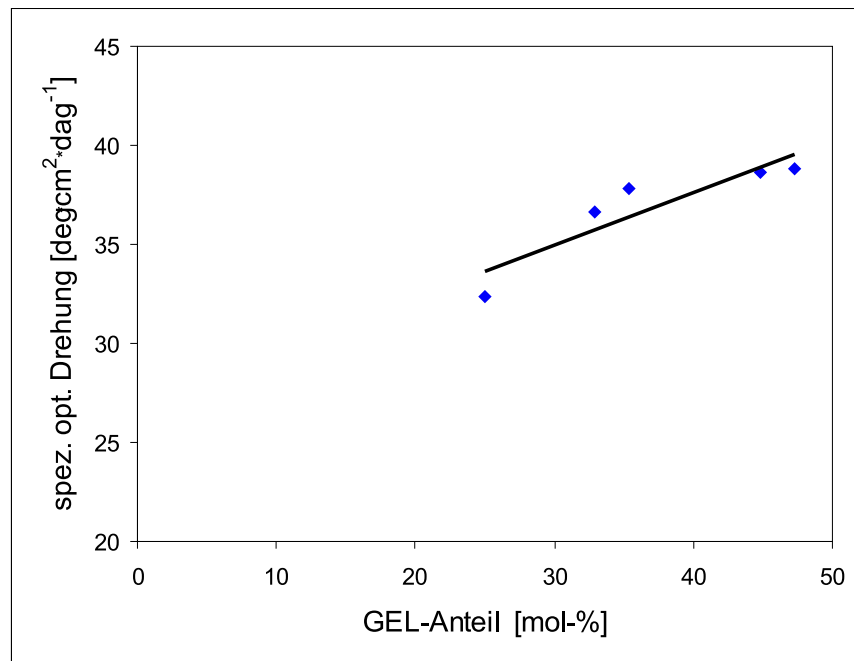


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der spezifischen optische Drehung des Copolymers vom GEL-Anteil (m_{GEL})

Tabelle 3.5: Spezifische $[\alpha]_D^{23}$ und molare optische $[\Phi]_D^{23}$ Drehwerte der Copolymere Poly[(GEL)-co-(VBu)] gemessen in CHCl_3 bei Raumtemperatur

Polymer	GEL Anteil [mol-%]	$[\alpha]_D^{23}$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_D^{23}$ [deg · cm ² · dmol ⁻¹]
B2	25,0	+32,4	+50,9
B3	32,9	+36,6	+62,5
B4	35,4	+37,8	+66,2
B5	44,8	+38,6	+73,8
B6	47,3	+38,9	+76,0

der einen grossen Anstieg der optischen Aktivität bei relativ mäßigen Einbau des GEL in die Copolymerkette bewirkt. Es ist möglich, dass bei niedrigen Anteil des Zuckers in das Copolymer die lineare Abhängigkeit nicht gilt.

Substanzpolymerisation

Wie bei den nachfolgend beschriebenen Copolymerisationen des GEL mit VLa und VSt (Kapitel 3.3.3, bzw 3.3.4) wurde auch für die Copolymere des GEL mit VBu das Verhalten bei der Polymerisation in Substanz untersucht. Die Copolymerisationen wurden in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt. Die Daten sind in der Tabelle 3.6 zusammengefasst. Ein wichtiger Parameter für mögliche Anwendungen ist die Ausbeute. Mit steigendem Sachharidgehalt in der Monomermischung nimmt die Ausbeute ab. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der hergestellten Copolymere ist von der gleichen Größenordnung wie das der in Lösung hergestellten Copolymere und sinkt mit steigendem Saccharidgehalt im Copolymer ab.

Tabelle 3.6: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit VBu

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VBu	Zusammensetzung GEL : VBu [mol-%]		Ausb. ^d [wt-%]	\overline{M}_w^e [g/mol]
		Element ^b	NMR		
B7	20 : 80	18,7 : 81,3	18,1 : 81,9	82	77 370
B8	30 : 70	29,9 : 70,1	25,8 : 74,2	69	54 340

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt.

b) Mittels Kohlenstoffbilanz. d) Isolierte Produkte. e) CHCl₃-Lösung.

Im Vergleich mit den anderen Vinylestern, die in dieser Arbeit getestet wurden, hat Vinylbutyrat eine niedrigere Viskosität und eine kleinere Seitenkette, die zu einer kleineren sterischen Ausdehnung und damit geringere Hinderung führt. Das hat zur Folge, dass GEL sich gut mit Vinylbutyrat vermischen lässt. Die verwendete Temperatur ermöglicht eine leichte Vermischung der Monomere bei niedriger Viskosität. Lange Reaktionszeiten und große Mengen an Initiatoren erlauben die Erhöhung der Ausbeute und die Vermeidung des "Dead-end" oder der früh abgebrochenen Polymerisation. Für das Copolymer B7 ließ sich eine hohe Ausbeute erzielen.

3.3.2 Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinyldecanoat

Versuche zur Copolymerisation des GEL mit Vinyldecanoat wurden durchgeführt, um systematisch den Einfluß der Seitenkette des Vinylesters mittlerer Länge - zwischen Butyl- und Laurylrest - zu erfassen. Es wurden gleiche Bedingungen wie bei den Systemen GEL / VBu,

sowie GEL / VLa (Scale-up Versuche) und GEL / VSt angewendet. Es wurde sowohl in Lösung als auch in Substanz polymerisiert. Die Daten sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit VDe

Copol.	Einsatz [mol-%] GEL : VDe	Zusammensetzung GEL : VDe [mol-%]		Ausb. ^d [wt-%]	\overline{M}_w^e [g/mol]
		Element ^c	NMR		
C1 ^a	20 : 80	8,3 : 91,7	4,6 : 95,4	20	1 153 000
C2 ^a	30 : 70	5,1 : 94,9	7,6 : 92,4	12	531 500
C3 ^b	30 : 70	3,2 : 96,8	6,8 : 93,2	12	179 200
C4 ^b	40 : 60	1,8 : 98,2	2,2 : 97,8	12	175 300

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt.

b) Die Copolymerisation wurde in Toluol mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C mit 6 mol/L_{LM} Gesamtmonomerkonzentration durchgeführt. c) Mittels Kohlenstoffbilanz. d) Ausbeute, isolierte Produkte.

e) CHCl₃-Lösung.

Vinyldecanoat sollte in Vergleich zu Vinylaurat, das nur zwei Kohlenstoffatome mehr in der Kette hat, ein ähnliches Verhalten in der Copolymerisation aufweisen. Allerdings zeigt Vinyldecanoat bei der Copolymerisation mit GEL ein deutlich anderes Verhalten als Vinylaurat. Zum einen wurden sehr kleine Ausbeuten erhalten, auch in Substanz bei vergleichbaren Reaktionszeiten. Ein anderer Nachteil ist, dass der Saccharideinbau in die Kette des Polymer geringer ist. Die Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren liefern vergleichbare Ergebnisse und bestätigen den geringe Einbau des GEL. Dieser geringere Einbau des Saccharidbausteins in das Copolymer zeigt andeutungsweise ein Vergleich der FT-IR Spektren eines Copolymer des Vinyldecanoat und eines des Vinylaurat mit gleichem Molverhältnis im Feed (Abb. 3.8). Der geringe Einbau des Zuckerbausteins korreliert mit kleiner Ausbeute. Dieses und der hohe Preis des Ausgangsprodukts verringern die Chancen auf eine Anwendung dieses Systems in der Industrie. Zusätzlich sind die Eigenschaften der Copolymere von GEL mit VDe, wie z.B. die Glasübergangtemperaturen, ähnlich mit denen von Vinylaurat-Copolymeren, die mit größerer Ausbeute herstellbar sind.

Die Anwesenheit einiger Nebenstoffe beim Vinyldecanoat könnte die schlechte Copolymerisationsausbeute erklären. Aus der Literatur ist bekannt, dass Vinylester der ungesättigten Fettsäuren ihre Copolymerisation mit Vinylacetat inhibieren oder verlangsamen [86]. Kleine Mengen von acetylenischen Nebenprodukten verlangsamen die Geschwindigkeit der Polymerisation der Vinylester [86].

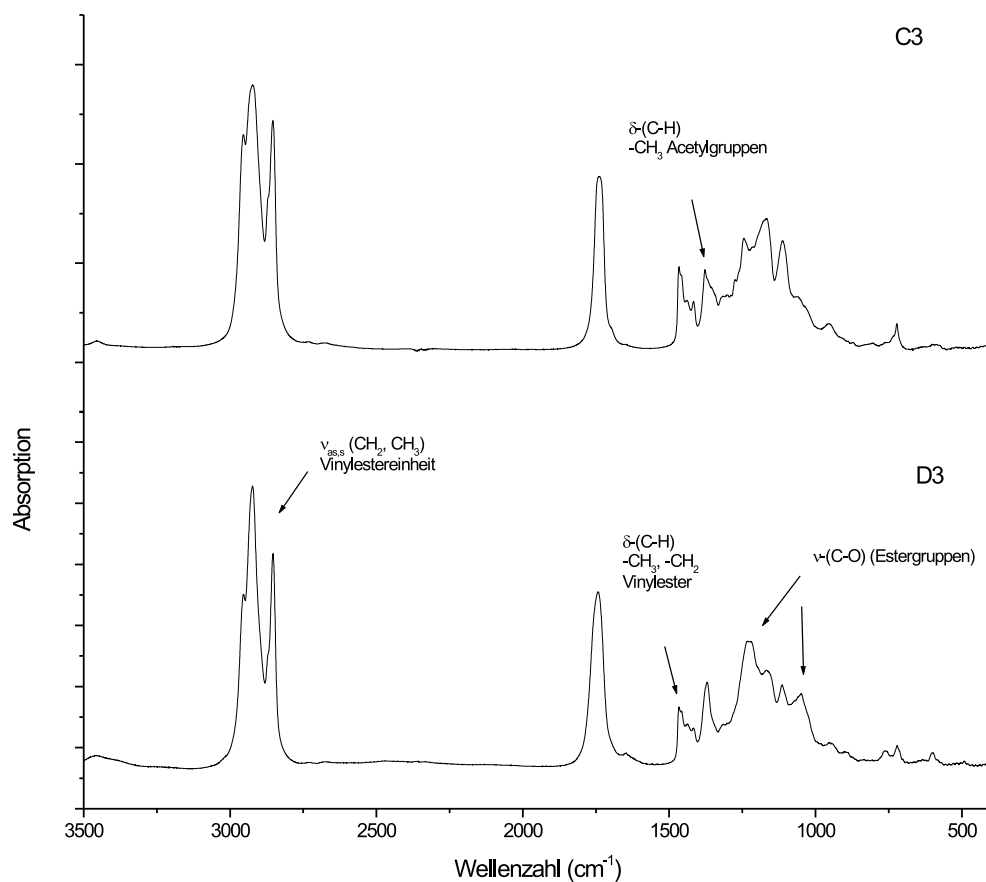


Abbildung 3.8: Vergleich der FT-IR-Spektren der Copolymeren C3 (mit Vinyldecanoat) und D3 (mit Vinyllaurat) mit jeweils 30:70 GEL:Vinylester im Ansatz

3.3.3 Radikalische Polymerisation des GEL mit Vinyllaurat

Copolymerisationsparameter

Vinyllaurat weckt besonderes Interesse für die Anwendung seiner Polymeren in Klebstoffformulierungen [87, 88, 89, 90]. Dazu zählt auch sein günstiger Preis im Vergleich zu anderen Fettsäurevinylestern und sonstigen Derivaten aus nachwachsenden Rohstoffen. Zwecks Beschreibung der kinetischen Verhältnisse bei der Copolymerisation des GEL mit VLa wurden die Copolymerisationsparameter bestimmt. Dafür wurden Copolymerisationen bei verschiedenen Feedzusammensetzungen in Substanz bei 80 °C durchgeführt. Als Initiator wurde Dibenzoylperoxid, 2 mol-% der Gesamtmonomermenge, eingesetzt. Zum Erreichen niedriger Umsätze wurden die Polymerisationen nach einer Reaktionszeit zwischen 2 bzw. 4 Stunden

Tabelle 3.8: Polymerisationsbedingungen und Resultate von Copolymerisation des GEL mit VL_a

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VL _a	Zusammensetzung GEL : VL _a [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	T _g °C
		Element ^b	NMR			
D1	10 : 90	16,1 : 83,9	11,3 : 88,7	20	64 300	8
D2	20 : 80	21,7 : 78,3	16 : 84	22	62 480	11
D3	30 : 70	23,4 : 76,6	17,1 : 82,9	15	—	—
D4	40 : 60	24,4 : 75,6	17,6 : 82,4	15	56 920	15
D5	50 : 50	25,3 : 74,7	21,7 : 78,3	11	59 870	20
D6	70 : 30	34,5 : 65,5	27 : 73	20	108 500	43

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 2 mol-% BOP bei 80 °C durchgeführt. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Ausbeute, isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

abgebrochen (Ausnahme D6 - mehrere Tage Reaktionszeit) . Die Reaktion mit 70 : 30 mol-% GEL : VL_a im Ansatz wurde länger gehalten, um genug Polymer zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Die Copolymerisationsparameter wurden über die Zusammensetzung der Monomerenmischung im Ansatz und der Zusammensetzung der entstandenen Copolymere nach Linearisierungsmethoden von Fineman-Ross und Kelen-Tüdös ermittelt (Gleichungen 2.9, 2.10 und 2.12). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Unterschiedlich ermittelte Copolymerisationsparameter des GEL und VL_a, sowie Q-, e-Werte des GEL

Linearisierte Copolymerisationsgleichung	r_{GEL}	r_{VL_a}	Q_{GEL}	e_{GEL}
Fineman-Ross ^{a)}	-0,58	0,86	0,003 ^{b)}	2,12 ^{b)}
			0,004 ^{c)}	1,64 ^{c)}
Kelen-Tüdös	-0,48	0,84	0,003 ^{b)}	2,12 ^{b)}
			0,004 ^{c)}	1,65 ^{c)}

a) Gemittelte Werte aus den Gleichungen 2.9 und 2.10. b) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,001$. c) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,01$.

Der Copolymerisationsparameter r_{GEL} ist negativ. Da negative Copolymerisationsparameter keine physikalische Bedeutung haben, sind sie laut Literatur [80] als null anzunehmen. Das Ergebnis ist für eine Verbindung, die nicht homopolymerisiert und trisubstituiert ist, nicht überraschend. Vinylaurat weist einen deutlich größeren Copolymerisationsparameter auf, der aber ebenfalls kleiner als 1 ist. Für diese Systeme bevorzugen die jeweiligen Makroradikale das Kreuzwachstum vor einem Homowachstum, so daß beide Copolymerisationsparameter kleiner als 1 sind. Für die Zusammensetzungen mit überwiegend Vinylaurat im Ansatz werden relativ häufig Stellen im Copolymer zu finden sein, an denen zwei oder mehr Vinylesterbausteine hintereinander stehen. Für die Ansätze mit GEL in Überschuss werden allerdings keine Sequenzen mit zwei oder mehr Sachharidbausteinen erwartet, da der Zucker keine Tendenz zur Homopolymerisation hat. Das Alternieren der Monomereinheiten im Copolymer nimmt mit der Zunahme des GEL in der Feedmischung zu, erreicht aber laut experimentellen Daten nicht das Verhältnis 1:1. Die Addition des VLa an die Makroradikale ist stärker bevorzugt als der Additionsschritt des GEL.

Wie erwartet für ein System mit beiden r -Werten kleiner als 1, zeigt das Copolymerisationsdiagramm einen Schnittpunkt mit der Azeotropdiagonalen (Abb. 3.9). Die azeotrope Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Gleichung 3.1 berechnet. Danach liegt die azeotrope

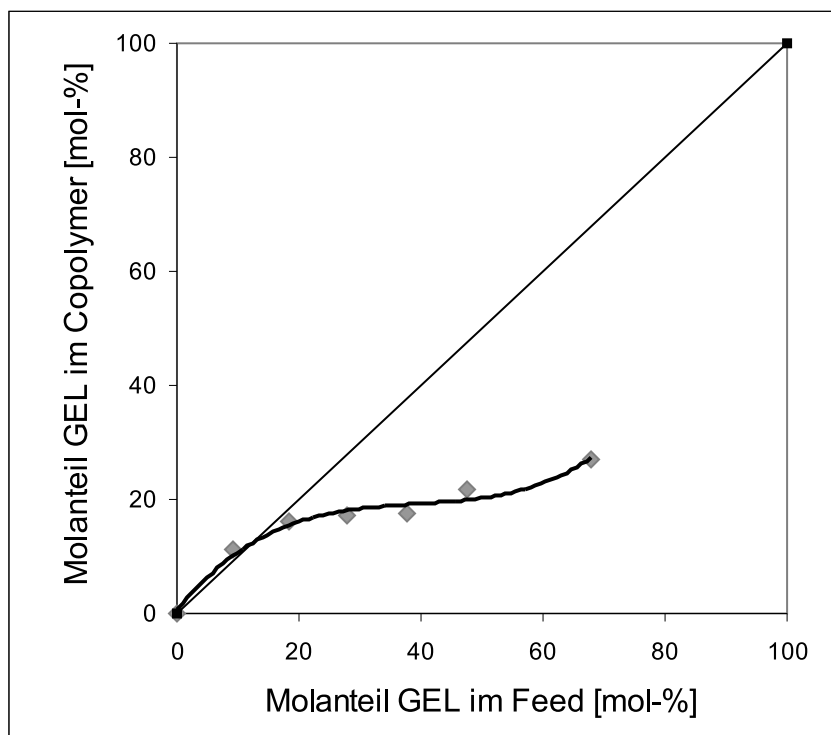


Abbildung 3.9: Copolymerisationsdiagramm des GEL / VLa Copolymerisationssystem

Zusammensetzung bei einem Molverhältnis GEL : VLa von etwa 13 : 87. Da GEL keine Homopolymere bildet, wird der Verlauf der Kurve im Copolymerisationsdiagramm nicht 100 mol-% Zucker erreichen, und ab einem bestimmten Wert tendenziell parallel zur Abszisse verlaufen.

Der geringe Einbau des Saccharidmonomeren in Copolymere mit VLa im Vergleich mit dem Einbau in die Copolymere mit VBu kann auf unterschiedliche Weise erklärt werden. Die sterische Ausdehnung und Hinderung des Vinyllaurat ist größer als die von Vinylbutyrat. Dazu kommt eine größere Tendenz zu Übertragungsreaktionen durch die Seitenkette des Vinyllaurats [86, 91]. Die Reaktionsbedingungen und die Mischbarkeit der Komponenten können ebenfalls eine Rolle spielen. Durch ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften des VLa ist die Mischbarkeit mit GEL geringer als die des GEL mit VBu.

Die Q- und e-Werte des GEL wurden über die Gleichungen 2.16 und 2.17 nach der Methode von Alfrey und Price berechnet, wobei entsprechende Werte des Vinyllaurat ($Q = 0,011$ und $e = -0,54$) aus der Literatur [80] genommen wurden. Da die Alfrey und Price Gleichungen nur für r-Werte grösser als null anwendbar sind, wurde r_{GEL} als 0,001 und als 0,01 genommen. Die berechneten Werte für GEL sind in der Tabelle 3.9 angegeben. Der Q-Wert des GEL besagt, dass es sich bei dem Zuckermonomer um eine Verbindung handelt, deren Radikal eine geringe Resonanzstabilität aufweist. Das Radikal ist instabil und energiereich. Gleichzeitig weist der positive e-Wert darauf hin, dass es sich bei dem Radikal um eine starke Elektronakzeptorverbindung handelt. Die schwache Reaktivität des GEL ist wahrscheinlich durch die sterische Hinderung bedingt. Diese Einflussgröße ist allerdings nur indirekt vom Q,e-Schema erfasst.

In Abb. 3.10 sind die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren des Copolymeren D5 dargestellt. In den Spektren sind die Signale des Zuckerbausteins und der Vinyllaurateinheit deutlich zu erkennen. Die Spektren sind besonders von den starken Signalen der Vinyllaurateinheit geprägt, während die Signale des Saccharids nur schwach zu beobachten sind. Die Breite der Signale ist durch die Beweglichkeit der Atome in der Polymerkette geprägt. Die Hauptketten-Kohlenstoffatome und die Ring-Atome weisen eine Verbreiterung der Signale auf. Die Signale des Alkylrestes des Vinyllaurats zeigen die geringste Verbreiterung der Signale gemäß ihrer Beweglichkeit auf.

Thermisches Verhalten der GEL / VLa Copolymere

Laut Literatur [86] liegt die Glasumwandlungstemperatur des Poly(vinyllaurat) bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ und erreicht damit die tiefste Temperatur für die Reihe der Vinylester mit linearer Seiten-

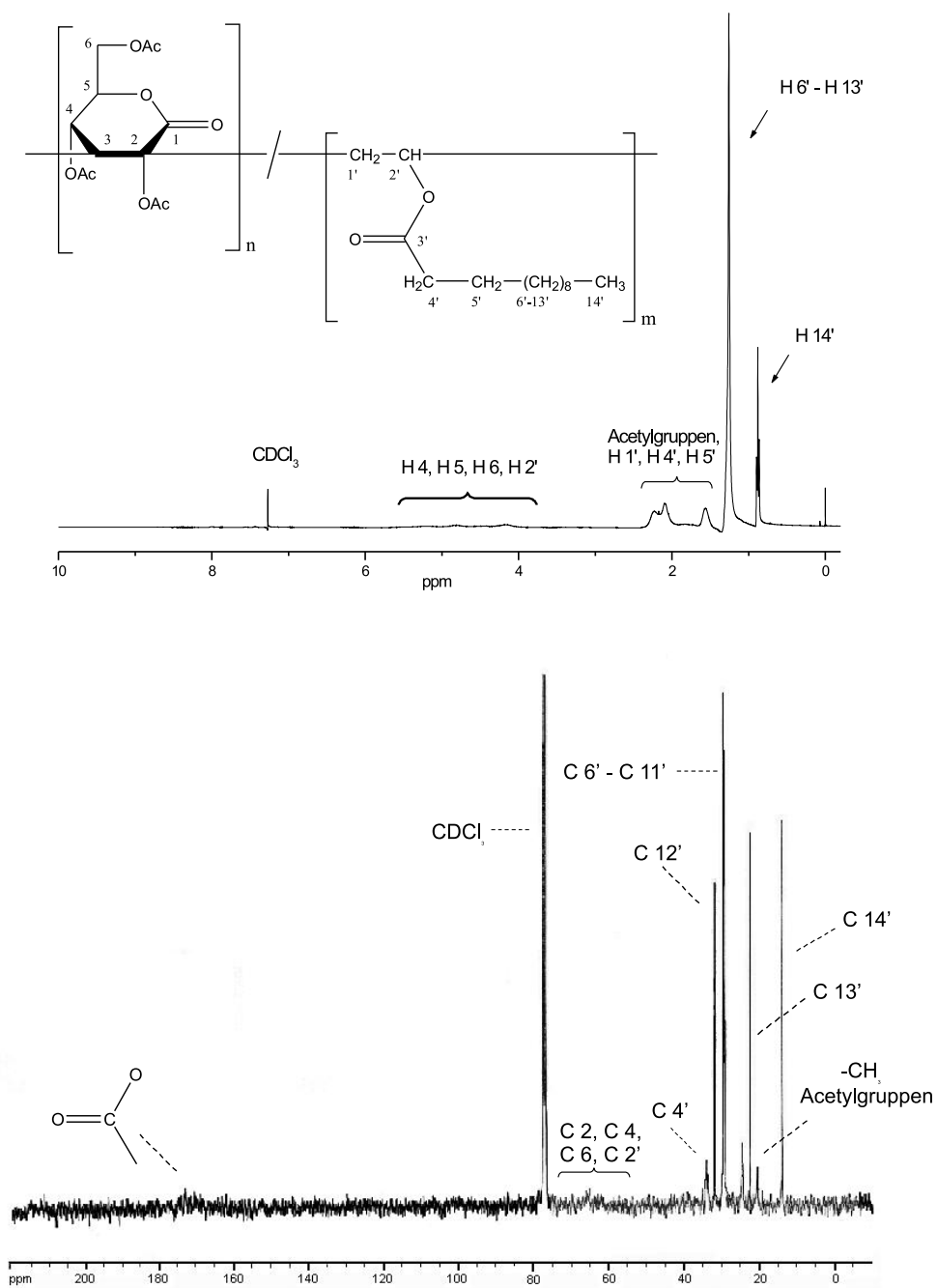


Abbildung 3.10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Copolymer von GEL mit VLa (D5) in CDCl_3 bei Raumtemperatur

kette. Andere Quelle weisen auf einen Schmelzbereich mit Endtemperatur bei 28 °C für das Homopolymer des Vinyl Laurats hin. Dieser Schmelzbereich sollte seinen Ursprung in der Teilkristallinität aufgrund der Seitenkettenanordnung haben.

Im Fall der Copolymere des GEL mit Vinylacrylat erwies sich die Messung der Glasumwandlungstemperaturen als sehr schwierig. Nur bei einer Heizrate von 20 °C / min wurden schwache Umwandlungen beobachtet. Dieses deutet auf eine sehr leichte Umwandlung der Copolymeren vom Glaszustand in einen kautschuk-elastischen Zustand hin. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.8 dargestellt. Schon ein geringer Saccharidgehalt erhöht die Glasübergangstemperatur im Vergleich mit dem Wert für das Homopolymer beträchtlich, was auf stark verminderte Kettenbeweglichkeit hindeutet. Das ist auf die Steifigkeit, die vom GEL-Ring in die Hauptkette eingebracht wird, zurückzuführen. Je mehr Saccharidmonomere eingebaut werden, desto starrer und unbeweglicher wird die Hauptkette. Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmenden GEL-Anteil im Copolymer stark an (Abb. 3.11).

Die Glasumwandlungen, die im Bereich der Raumtemperatur liegen, können bei Aufbewahrung der Polymere bei Raumtemperatur, was einem konstanten Tempern gleichkommt, beeinflusst werden [62]. Das könnte sich in Verschiebungen der Lage oder der Ausprägung der Umwandlung widerspiegeln.

Es wurde eine Berechnung wie schon beim System GEL / VBu der Glasumwandlungstemperatur des Homopolymer des GEL mit Hilfe der Gordon-Taylor Gleichung durchgeführt.

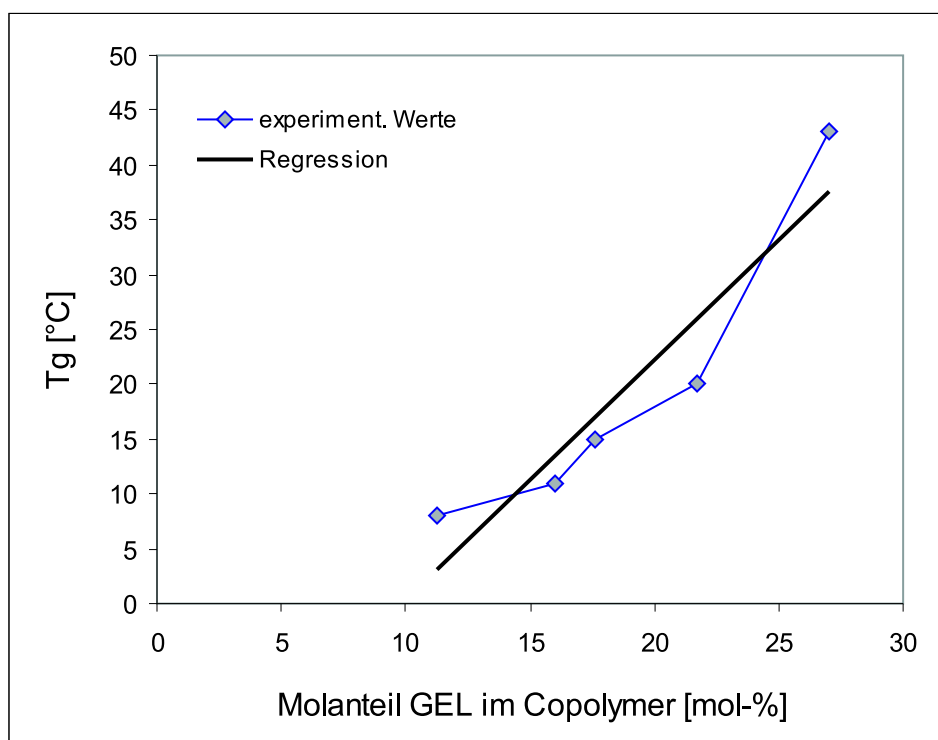


Abbildung 3.11: Abhängigkeit der T_g -Werte der Copolymere D1-D6 vom GEL-Anteil

In diesem Fall ergibt sich ein Wert von 96 °C. Dieser Wert ist allerdings viel kleiner als die mit den Systemen GEL / VBu und GEL / VPy erhaltenen Werte. Der Grund kann die schon erwähnte Nähe der Tg zur Raumtemperatur sein, die zu Verschiebungen führen kann. Ein anderer Grund kann der begrenzte Anwendungsbereich der Gordon-Taylor Gleichung sein, die lineares Verhalten voraussetzt. Dazu kommt, dass das Homopolymer des VLa, an dem der aus der Literatur entnommene Wert gemessen wurde, unter anderen Bedingungen hergestellt wurde, wie die selbst hergestellten Copolymere.

Ähnliche Schmelzbereiche, wie in der Literatur für Poly(vinylaurat) [92] beschrieben, wurden nicht beobachtet. Es ist aber zu vermuten, dass ein solcher Schmelzbereich schwer zu beobachten ist. Zunächst ist auch in der Literatur [92] darauf hingewiesen, dass der Schmelzbereich im DSC-Diagramm des Poly(vinylaurat) sehr breit ist, aufgrund großer Dispersität der Kristallitdimensionen. Dazu bewirkt ein amorphes Comonomer eine Verbreiterung und Verflachung des Peak. In der ersten Heizkurve wurden verschiedene Peaks in der Region von -28 bis +10 °C beobachtet, die allerdings in einer darauffolgenden zweiten Heizkurve nicht mehr zu beobachten waren. Entweder ist eine langsame Kristallisation dafür verantwortlich, dass in der zweiten Heizkurve kein Schmelzpeak auftritt, oder die Peaks in der ersten Heizkurve sind nur Artefakte der Anpassung der Probe an den Tiegel während der Erwärmung.

Optische Aktivität des GEL / VLa Systems

Vinylaurat hat kein chirales Zentrum. Durch die Polymerisation des Vinylaurats entsteht zwar ein auf den ersten Blick asymmetrisches Zentrum, das aber zwei Ketten als Substituenten besitzt, die sich nicht ausreichend unterscheiden, um dem Zentrum echte Asymmetrie zu verleihen. Die optische Aktivität ist nur vom GEL-Anteil im Copolymer und von der Auswirkung der Vinylaurateinheit auf die Konformation des Saccharidbausteins abhängig. Die ermittelten optischen Drehungen der GEL-VLa Copolymere sind in Tab. 3.10 zusammengefasst und in Abb. 3.12 dargestellt.

Die molaren optischen Drehungen wurden nach Gleichung 2.21 und 2.22 berechnet. Da kein Homopolymer synthetisiert werden konnte, kann die Gleichung 2.25 nicht angewendet werden, um die erhaltenen Werte vergleichen zu können. Die erhaltenen Werte sind positiv und steigen mit zunehmende GEL-Anteil im Copolymer deutlich an. Vergleicht man die spezifischen optischen Drehungen von GEL / VLa-Copolymeren mit denen von Glümer [15] an GEL / VPy gemessenen, ergibt sich ähnliches Verhalten. Die Werte liegen im gleichen Bereich. Allerdings zeigen die molaren Drehungen des GEL / VPy Systems auffällige Abweichungen

Tabelle 3.10: Spezifische $[\alpha]_D^{23}$ und molare $[\Phi]_D^{23}$ optische Drehwerte der Copolymere Poly[(GEL)-co-(VL_a)] gemessen in CHCl₃ bei Raumtemperatur

Polymer	GEL Anteil [mol-%]	$[\alpha]_D^{23}$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_D^{23}$ [deg · cm ² · dmol ⁻¹]
D1	11,3	+9,9	+23,1
D2	16,0	+15,0	+35,3
D3	17,1	+16,3	+38,5
D4	17,6	+17,5	+41,6
D5	21,7	+19,0	+45,6
D6	27	+25,0	+60,8

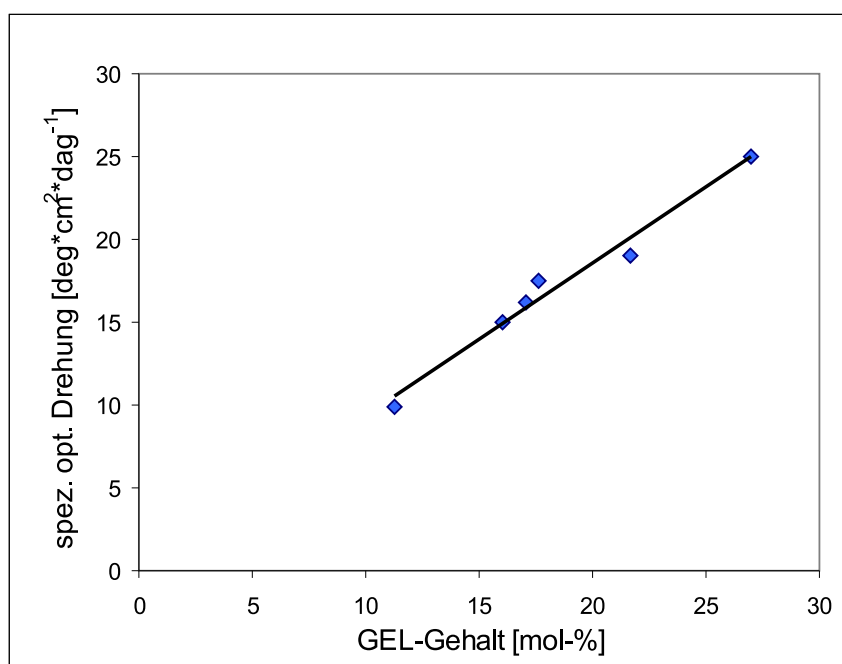


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der spezifischen optischen Drehwerte für die Copolymere D1 - D6 vom Saccharidgehalt m_{GEL}

von einer Linearität.

Durch die Auftragung der spezifischen optischen Drehung oder der molaren Drehung der Copolymere von GEL mit VL_a gegen deren Zusammensetzung wird für beide Fälle eine lineare Abhängigkeit erhalten. Dieses Ergebnis deutet eine gleiche Konformation der Saccharidbausteine in dem Copolymer an. Der Anteil des Vinylaurats hat offenbar keinen Einfluss auf die

Struktur des GEL in der Kette. Dieses Verhalten deutet auch auf geringere intramolekulare Wechselwirkungen hin.

Die erhaltene Abhängigkeit der spezifische optischen Drehung von Molanteil des GEL im Copolymer (m_{GEL}) folgt der Gleichung:

$$[\alpha]_D^{23} = 0,92 \cdot m_{GEL} - 0,196 \quad (3.5)$$

Scale up-Versuche

Für spätere technische Anwendungen ist die Feststellung einiger Parameter wie z. B. die maximal erreichbare Ausbeute, Reaktionszeit, usw. wichtig. Um weitere Informationen über das System GEL / VLa zu erhalten, wurden Copolymerisationen mit verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt. Solche Untersuchungen wurden für GEL schon im Fall des VPy untersucht [15].

Vinyllaurat lässt sich aber im Vergleich mit Vinylpyrrolidon bei genügend kleinen Temperaturen sehr leicht homopolymerisieren, in Substanz, Lösung oder Emulsion. Niedrige Temperaturen sind wegen der Tendenz des Zuckermomeren, sich bei Temperaturen größer als 100 °C zu zersetzen, erforderlich. Für diese Tests wurde 70 °C als Reaktionstemperatur gewählt. Um eine große Ausbeute zu erreichen, wurde in Substanz gearbeitet, weil in Lösung verschiedene Übertragungen zu langen Reaktionszeiten und zu niedriger Ausbeute führen. Lange Reaktionszeiten und relativ große Mengen an Initiatoren wurden gewählt, um die Ausbeute zu erhöhen und "Dead-end" oder früh abgebrochenen Polymerisationen zu vermeiden.

Im Fall des Ansatzgemischs mit wenig GEL (bis zu 20-30 mol-%) lässt sich das GEL mit der Zeit in Vinyllaurat lösen. Mit steigendem GEL-Anteil erhält man ohne magnetisches Rühren allerdings eine nicht-homogene Mischung (ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften des VLa). Durch Rühren lässt sich das System aber gut vermischen. Es wurde beobachtet, dass sich durch die Anwesenheit des gebildeten Polymers die Tendenz der Monomere, sich in einer Phase zu mischen, vergrößert.

Das System in Substanz war flüssig genug, um ein problemloses Rühren zu ermöglichen. Am Ende der Reaktionen mit grosser Ausbeute (gegen 80 mol-%) wurde das Rühren wegen steigender Viskosität durch die Gel- und Glas-Effekte stark erschwert.

Die Ergebnisse der Copolymerisationen im Maßstab 5-10 g sind in Tabelle 3.11 angegeben. Die Ausbeute sinkt mit zunehmenden Anteil des Saccharidmonomer in der Feedmischung.

Das erklärt sich durch die Tendenz des Zuckers, sich nur alternierend einzubauen, wie die Copolymerisationsparameter zeigen. Aus diesem Grund wird ein großer Teil des GEL bei den Copolymerisationen mit überwiegend GEL in Ansatz bis zum Ende der Reaktion nicht reagieren.

Es stellte sich heraus, dass unterschiedliche Reaktionszeiten verschiedene Eigenschaften der Polymere ergaben. Für die Copolymerisationen mit überwiegend Vinylaurat in Ansatz (bis zu 80 mol-%) konnte durch lange Reaktionszeiten ein vernetztes Polymer produziert werden. Das erfolgte im Fall des Copolymer D7. Die Vernetzung kann vermutlich durch die Übertragungsreaktionen auf die Seitenkette des Vinylaurats ermöglicht werden. Vinylaurat neigt zu Übertragungsreaktionen auf die Seitenkette, während beim GEL Übertragungsreaktionen auf die Acetylschutzgruppen möglich sind. Diese Nebenreaktionen können das Auftreten verzweigter oder vernetzter Copolymere erklären, wie im Fall des Copolymers D7. Das Copolymer lässt sich nicht in gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen und bildet damit nur Gele.

Das gefundene azeotrope Gemisch von etwa 13 : 87 mol-% GEL : VLa ist von technischer Bedeutung, da sich die Zusammensetzung des Polymers von der der Monomermischung nicht unterscheidet und die Copolymerisationen bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden können. Bei anderen Einsatzverhältnissen muss das Vinylaurat nachdosiert werden. Bei der Startmonomermischung oberhalb der azeotropen Mischung verarmt die Monomermischung am reaktiven Vinylaurat bis nur noch Saccharidmonomer vorhanden ist. Da aber GEL nicht homopolymerisiert, ist die Gefahr, eine Mischung von Copolymer und Homopolymer des GEL zu erhalten, gering. Die Polymerisation hört auf, sobald das Vinylaurat verbraucht

Tabelle 3.11: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit VLa

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VLa	Zusammensetzung GEL : VLa [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	Tg °C
		Element ^b	NMR			
D7	5 : 95	4,0 : 96,0	2,6 : 97,4	—	—	19
D8	15 : 85	10,4 : 89,6	9,5 : 90,5	84	1 903 000	12
D9	20 : 80	11,8 : 88,2	12,3 : 87,7	80	670 200	11
D10	30 : 70	23,4 : 76,6	18,4 : 81,6	60	99 200	25
D11	40 : 60	24,4 : 75,6	20 : 80	40	92 310	25

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt.

b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Ausbeute, isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

ist. Daher können auch längere Reaktionszeiten gewählt werden.

Es wurden Copolymerisationen größeren Ansätzen, um hinreichend Probenmaterial für anwendungstechnische Tests bei einem Industriepartner zur Verfügung zu stellen, durchgeführt. Die Copolymerisationen konnten bis zu 500 g im Ansatz mühelos durchgeführt werden. Es wurden kleine Abweichungen in der Zusammensetzung der Polymere bei gleichen Startbedingungen beobachtet, diese aber liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Reaktion und der Analytik.

3.3.4 Radikalische Copolymerisation des GEL mit Vinylstearat

Copolymerisationsparameter

Ein weiteres interessantes System stellt das von GEL und Vinylstearat dar. Die lange Kette des Vinylstearats lässt erwarten, dass neue Eigenschaften beim Polymer erhalten werden im Vergleich zu den anderen Vinylestern. Um eine Vorstellung von den kinetischen Verhältnissen zu erhalten, wurden Copolymerisationen bei verschiedenen Zusammensetzungen in Toluol bei 70 °C mit AIBN und BOP als Initiatoren durchgeführt. Die Reaktionen wurden nach verschiedenen langen Zeiten abgebrochen. Der Grund dafür war der sehr langsame Verlauf der

Tabelle 3.12: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des GEL mit VSt

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VSt	Zusammensetzung GEL : VSt [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]
		Element ^b	NMR		
E1	10 : 90	17,2 : 82,8	14,3 : 85,7	24	34 360
E2	20 : 80	24,3 : 75,7	18,6 : 81,4	40	51 030
E3	30 : 70	29,7 : 70,3	22,0 : 78,0	25	35 990
E4	40 : 60	33,1 : 66,9	21,9 : 78,1	26	34 040
E5	50 : 50	36,4 : 63,6	23,1 : 76,9	15	37 010
E6	70 : 30	38,5 : 61,5	26,0 : 74,0	9	28 780

- a) Die Copolymerisation wurde in Toluol mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C mit 6 mol/L_{LM} Gesamtmonomerkonzentration durchgeführt. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Ausbeute, isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

Tabelle 3.13: Verschieden ermittelte Copolymerisationsparameter des GEL und VSt, sowie Q-, e-Werte des GEL

Linearisierte Copolymerisationsgleichung	r_{GEL}	r_{VSt}	Q_{GEL}	e_{GEL}
Fineman-Ross ^{a)}	-0,51	0,69	0,005 ^{b)}	1,73 ^{b)}
			0,007 ^{c)}	1,26 ^{c)}
Kelen-Tüdös	-0,45	0,62	0,005 ^{b)}	1,75 ^{b)}
			0,008 ^{c)}	1,28 ^{c)}

a) Gemittelte Werte aus Gleichungen 2.9 und 2.10. b) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,001$. c) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,01$.

Copolymerisation, bis analysierbare Ausbeuten erhalten wurden. Die Daten der Copolymerisationen sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst. Alle Copolymere sind weiße Feststoffe.

Die Copolymerisationsparameter wurden mittels linearer Regression der Fineman-Ross- und Kelen-Tüdös-Methoden über die Zusammensetzung der Monomermischungen und der Copolymere berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.13 angegeben.

Beide Copolymerisationsparameter sind kleiner als 1. Dieses Ergebnis lässt eine azeotrope Zusammensetzung erwarten. In der Abb. 3.13 ist ein Schnittpunkt zwischen der erhaltenen Kurve und der Diagonale für die ideale Copolymerisation erkennbar. Die berechneten r-Werte weisen darauf hin, dass die jeweiligen Makroradikale das Kreuzwachstum vor einem Homowachstum bevorzugen. Die r-Werte sind kleiner als 1 aber nicht gleich groß. Die formal erhaltenen Werte für r_{GEL} sind negativ und werden als null betrachtet, da negative Werte keine physikalische Bedeutung haben. Das Problem ist in vorangehenden Abschnitt diskutiert worden. Zudem sind die Umsätze deutlich höher als sie für die Auswertung eigentlich sein sollten. Der Wert für r_{VSt} ist weit größer als der für r_{GEL} . Daraus folgt, dass der Additionsschritt des Vinylstearats an ein Makroradikal gegenüber der Addition des Saccharidmonomers bevorzugt wird. Infolgedessen werden sich zwei oder mehrere Vinylstearateinheiten hintereinander im Copolymer einbauen, während GEL in der Hauptkette immer von den Vinylesterbausteinen umgeben ist. Je reicher die Monomermischung des Einsatz an GEL ist, desto stärker wird die Alternanz der Monomerenbausteine in der Hauptkette des Copolymeren.

Da GEL keine Homopolymeren bildet, ist maximal 50 mol-% GEL im Copolymer zu erhalten. Der Befund, dass sich das GEL weniger (bis zu 30 mol-%) einbaut, ist auf mehrere

Gründe zurückzuführen. Die sterische Ausdehnung des Vinylstearat ist groß im Vergleich zu Vinylbutyrat oder Vinylpyrrolidon, so daß eine Addition des GEL ans Makroradikal behindert wird. Die ausgewählten Reaktionsbedingungen spielen ebenfalls eine Rolle. Die Lösungen waren konzentriert um eine genügend schnelle Geschwindigkeit zu erreichen, und um Copolymere, die analysierbar und aus der Reaktionsmischung als trennbar sind, zu erhalten. Diese Konzentration kann sich aber auf die Reaktion auswirken, da bei den Zusammensetzungen mit überwiegend GEL eine begrenzte Löslichkeit des GEL beobachtet wurde (ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften des VSt). Allerdings lässt sich die Mischung leicht rühren.

Q- und e-Werte des GEL wurden mit Hilfe der Alfrey und Price Gleichungen berechnet. Die entsprechenden Werte für Vinylstearat wurden aus der Literatur ($Q_{VSt} = 0,043$ und $e_{VSt} = -0,97$) entnommen [80]. In der Tabelle 3.13 sind die berechneten Werte für $r_{GEL} = 0,001$ und $r_{GEL} = 0,01$ angegeben. Der erhaltene Q-Wert des GEL deutet wie zuvor auf eine wenig reaktive Verbindung mit einem instabilen und energiereichen Radikal hin. Der positive e-Wert zeigt die starken Elektronenakzeptoreigenschaften des GEL.

Die azeotrope Zusammensetzung, berechnet mit Hilfe der Gleichung 3.1, liegt bei einem Molverhältnis GEL : VSt von 25 : 75. Da wie mehrfach erwähnt GEL keine Homopolymere

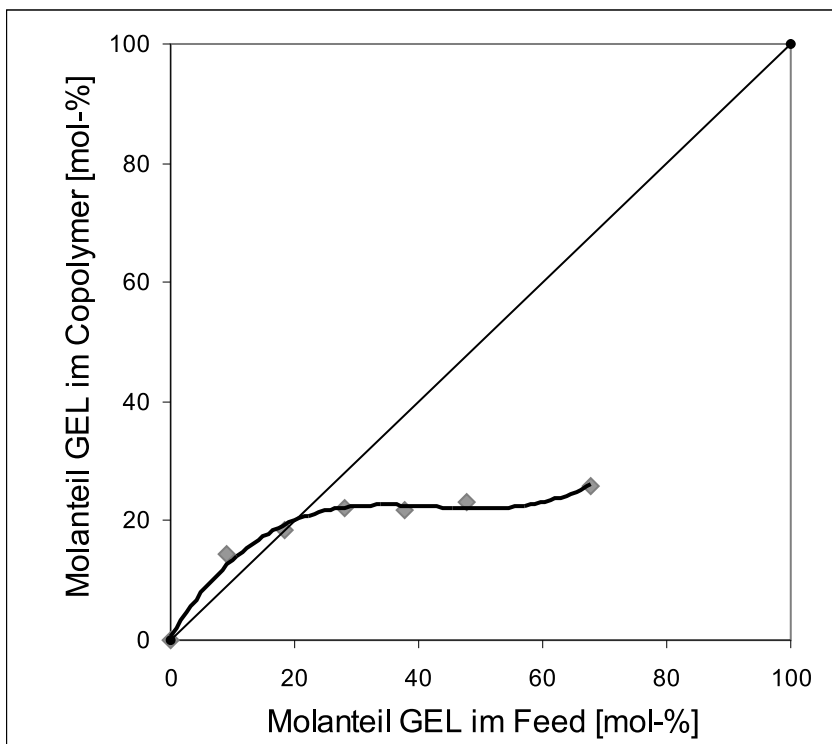


Abbildung 3.13: Copolymerisationsdiagramm des GEL / VSt Copolymerisationssystem

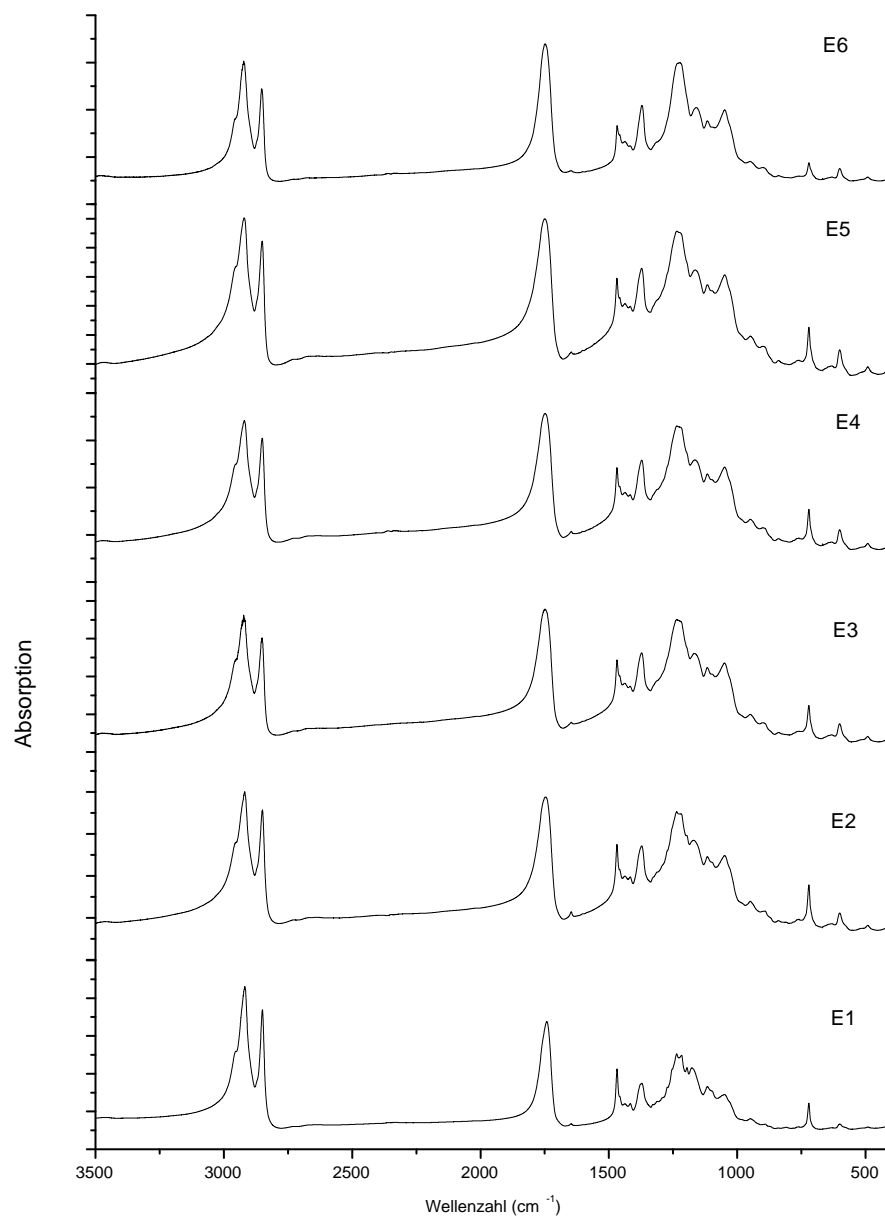


Abbildung 3.14: Vergleich der FT IR-Spektren der Copolymere E1-E6

bildet, wird der Verlauf der Kurve im Copolymerisationsdiagramm nicht 100 mol-% Zucker erreichen, und ab ungefähr 50 mol-% parallel zur Abszisse verlaufen, wie im Copolymerisationsdiagramm (Abb. 3.13) angedeutet.

Zur Struktur-Charakterisierung der Copolymere wurden FT-IR, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren analysiert. Die NMR-Spektren der GEL / VSt Copolymere zeigen ein ähnliches Bild wie die der Copolymere des GEL mit VL_a. Die Spektren sind von den starken Signalen der Vi-

nylestereinheit geprägt. Im ^1H -NMR sind die Signale des Saccharidbausteine schwach und überlagern sich mit den Signalen des Vinylstearats. Diese Überlagerung macht die quantitative Analyse schwierig und reduziert die Genauigkeit der erhaltenen Zusammensetzungen.

In den FT-IR Spektren lassen sich sowohl die Banden des GEL als auch die Banden des VSt beobachten. Typisch für den Saccharidbaustein sind die Deformationbanden des $-\text{CH}_3$ bei 1372 cm^{-1} , die C-O-Valenzbanden bei 1235 cm^{-1} (Acetylgruppen) und bei 1049 cm^{-1} (OC-O-C). Die breite Bande bei $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ und die Banden bei 1468 cm^{-1} und bei 1116 cm^{-1} sind der Vinylestereinheiten zuzuordnen. Die kleine Bande bei 1649 cm^{-1} ist typisch für die Doppelbindung der Vinylgruppe in Vinylstearat und deutet entweder auf eine kleine verbliebene Menge im Monomer oder auf eine Abbruchreaktion durch Disproportionierung hin. Da in ^1H -NMR Spektren die Breite der Signale für die Doppelbindung beim Copolymer größer als beim Monomer ist, lässt sich auf eine Doppelbindung am Ende der Hauptkette des Polymer schließen. Die Abb. 3.14 gibt einen Vergleich der FT-IR Spektren der Copolymere E1-E6 wieder. Es ist eine Zunahme der Intensität der typischen Banden des Saccharidbausteins relativ zu Intensität der Banden des Vinylesters mit zunehmenden GEL-Gehalt im Copolymer zu beobachten.

Um weitere Informationen über die Struktur der Copolymere zu gewinnen, wurde ein Raman-Spektrum für einige Beispiele aufgenommen. In Abb. 3.15 sind die Spektren der Copolymeren E1 und E5 im Vergleich mit den Raman-Spektren der Monomere dargestellt. Die Spektren der Copolymeren sind von Banden des Vinylesters geprägt. Die Präsenz des Saccharidbausteins in der Kette lässt an den schwachen Banden um 890 cm^{-1} erkennen.

Ein direkter Vergleich zwischen FT-IR-Spektrum und Raman-Spektrum des Copolymer E1 zeigt deutlich, welche Banden zum Alkylrest gehören und welche zu polaren Gruppen (Abb. 3.16). Die starke Bande des Carbonylgruppe um 1745 cm^{-1} in FT-IR-Spektrum ist nur schwach in Raman-Spektrum vorhanden. Dagegen sind die Banden des CH, CH_2 und CH_3 um $2750\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ stark in Raman-Spektrum zu sehen. Das FT-IR-Spektrum liefert allerdings mehr Informationen über die Copolymere als das Raman-Spektrum, da im FT-IR-Spektrum deutlich die Anwesenheit des Sachharidbausteins in der Hauptkette des Polymers bestätigt wird.

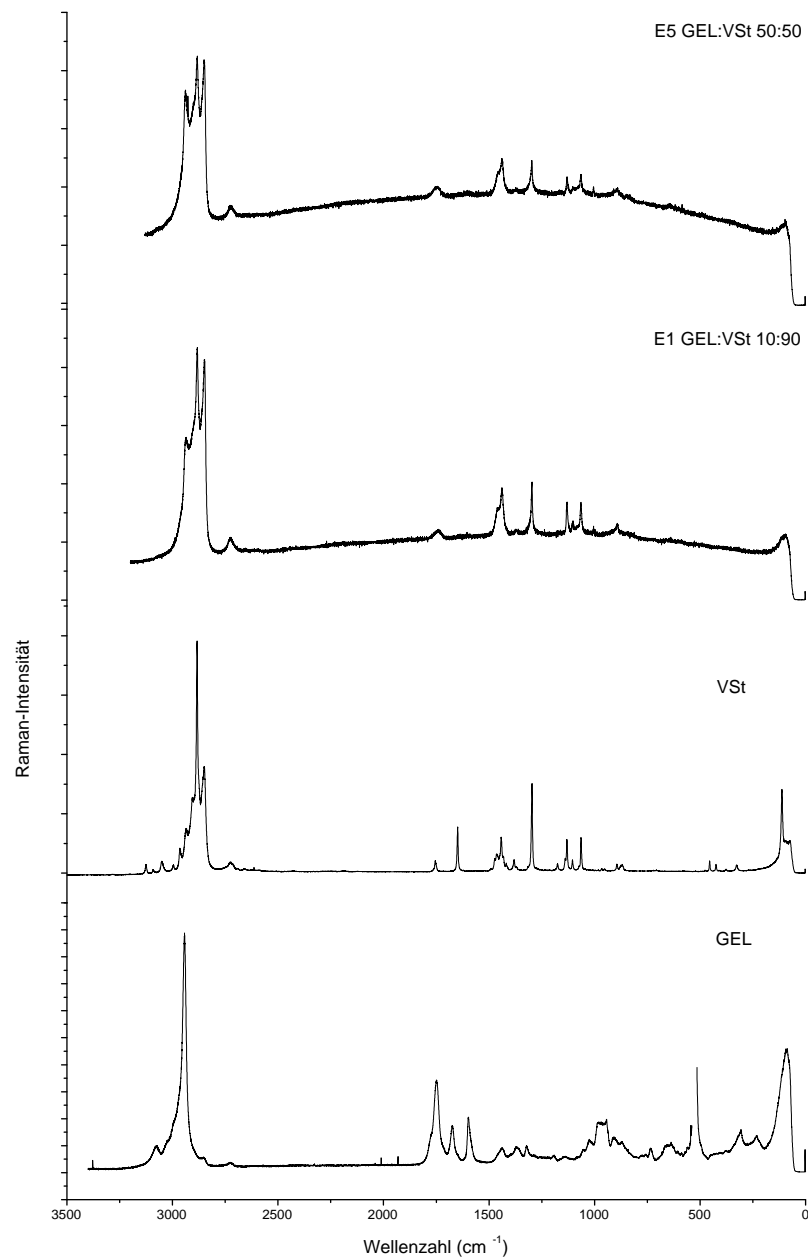


Abbildung 3.15: Vergleich der Raman-Spektren der Monomeren und der Copolymeren E1 und E5

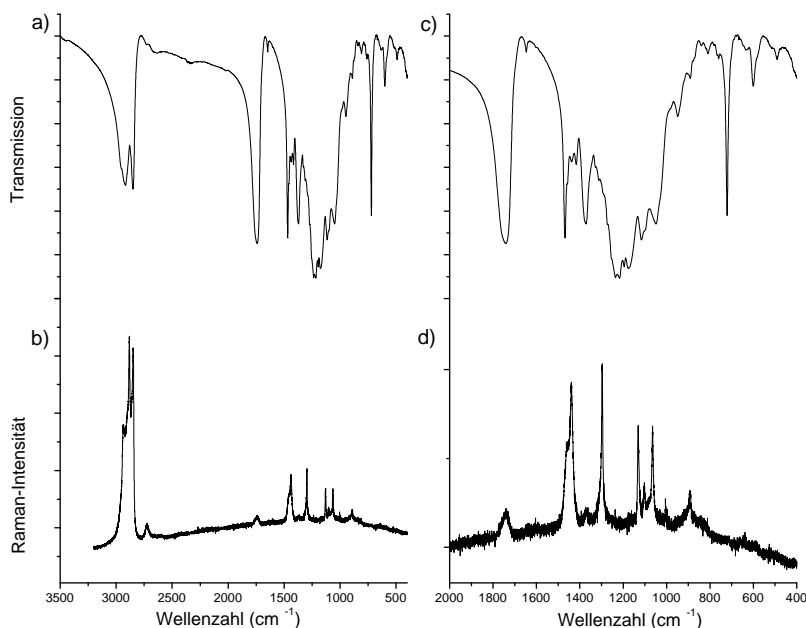


Abbildung 3.16: Vergleich des FT-IR- mit dem Raman-Spektrum des Copolymer E1

Thermisches Verhalten des GEL / VSt Systems

Die thermischen Eigenschaften der Polymeren des Vinylstearat wurden in der Literatur viel untersucht. Der Grund dieses Interesses liegt in der Kristallinität, die diese Polymere aufweisen [92, 93, 94, 95, 96, 97].

Das Homopolymer des VSt zeigt in der DSC einen Schmelzbereich zwischen 40 und 50 °C [92]. Dieses Verhalten wurde auch durch Refraktometrie-Messungen bestätigt. Seine Kristallinität hat ihren Ursprung in der Anordnung der Seitenketten. Für das Poly(vinylstearat) hat die Diffraktion mit Röntgenstrahlen gezeigt, dass die Seitenketten in einer lockeren Hexagonalmodifikation angeordnet sind. Diese Kristallform findet sich auch bei niedrigen Temperaturen, nicht nur einige Grad Celsius vor dem Schmelzen. Dieser Befund stimmt mit anderen Angaben über die Kristallinität der Polymere von n-Alkylacrylaten und von n-Paraffinen [92] überein. Seitenkettenkristallinität ist normalerweise in ataktischen Vinylhomopolymeren mit linearen Seitenketten mit 10-12 Kohlenstoffatomen zu beobachten.

Die Copolymere von GEL mit VSt weisen keine Glasübergangstemperatur im untersuchten Temperaturbereich auf.

Alle Copolymere zeigen Schmelzbereiche zwischen 40 und 60 °C. Der Vergleich der DSC-

Diagramme sowohl für die Copolymere E1-E6 als auch für das Homopolymer des VSt ist in Abb. 3.17 wiedergegeben. Dass der Peak zu den Copolymeren gehört und nicht zu einer fremden Substanz (Lösungsmittel), wurde von einer thermogravimetrischen Analyse bestätigt, wobei es im Bereich, in dem diese Peaks im DSC auftreten, keine Massenverluste gibt.

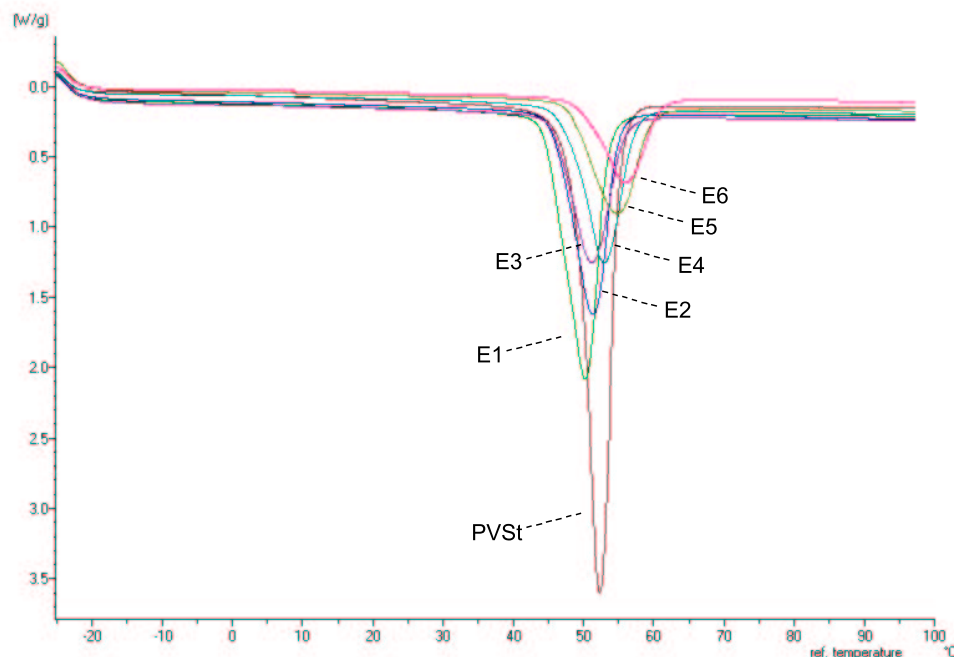


Abbildung 3.17: Zweite DSC-Heizkurven der Copolymeren E1-E6 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Aus Abb. 3.17 ist eine geringe Verschiebung des Schmelzpeakmaximums mit Zunahme des Saccharidanteils im Copolymer zu höheren Temperaturen zu beobachten. Diese Verschiebung beträgt nur 6°C . Der Einbau des GEL in die Copolymere mit VSt bringt nur unwesentliche Unterschiede. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Seitenketten für die Kristallinität verantwortlich sind.

Der Schmelzpeak verkleinert sich und verflacht mit steigendem GEL-Anteil im Copolymer. Dies ist auf eine Abnahme der Kristallinität zurückzuführen. Der GEL-Baustein bringt in die Hauptkette Steifigkeit, die die freie Bewegung der Ketten, die zu Kristallbildung erforderlich ist, behindert. Wird die Kristallinität des Copolymer aus der Fläche des Peak berechnet, ergibt sich eine Abnahme der Kristallinität im Vergleich zu einem Homopolymer des Vinylstearats. Die abgeschätzte Kristallinität in Bezug zum Homopolymer des VSt in Prozent ist in der Tabelle 3.14 angegeben.

In Abb. 3.17 ist auch eine Verbreiterung des Peaks mit der Zunahme des GEL im Copolymer zu beobachten. Die Breite eines Schmelzpeaks ist von der Größenverteilung der Kristalle

Tabelle 3.14: Thermische Analyse der Copolymere Poly[(GEL)-co-(VSt)]

Polymer	GEL Anteil [mol-%]	T _m °C	T 10% °C	T 95% °C	Kristallinität % (bzw. PVSt)
E1	14,3	49,0	45,9	52,8	70
E2	18,6	50,3	47	53,9	54
E3	22	50,4	47,1	54,9	46
E4	21,9	52,2	48,4	56,6	49
E5	23,1	54,2	49,9	59,6	39
E6	26	55,4	50,9	60,0	31

T 10% und T 95% sind zwei Temperaturen des Schmelzbereichs, bei denen ein bestimmter Prozentsatz der Probe (10% bzw. 95%) geschmolzen ist.

abhängig. Eine Verbreiterung deutet eine größere Dispersität der Kristalldimensionen an und zeigt die Störwirkung, die durch den Anbau des GEL erfolgt.

Um einen Überblick über die Schmelzeigenschaften zu gewinnen, wurden die Peaks auch über die Anfangs- und Endtemperatur charakterisiert. Die Ansichten, welche Temperatur als Schmelztemperatur anzunehmen ist, sind unterschiedlich. Nach einigen Meinungen ist sie der Endpunkt des Schmelzbereichs, denn er ist am wenigsten von der Heizrate abhängig [92, 93, 94]. Nach anderen Angaben [62] ist für ein Polymer das Peakmaximum charakteristisch. In der Tabelle 3.14 sind alle drei Daten eingetragen. Die Anfangs- und Endtemperatur geben auch Auskunft über die Breite des Peaks.

Die Kristallisation der Copolymere mit VSt ist kein schneller Prozess. Das lässt sich durch sukzessive Messungen mit Heizen über den Schmelzbereich hinaus zeigen. Die zweite Kurve zeigt immer kleinere Strukturen (kleinere Flächen) als die Erste. Ein Beispiel ist E4, dessen zweite Kurve keinen Schmelzpeak aufweist. Wiederholtes Messen nach einem Tag deutet die Bildung neuer Kristalle an.

Optische Aktivität der Copolymeren des GEL mit VSt

Um weitere Informationen über die Struktur der Copolymere des GEL mit VSt zu erhalten, wurde dessen optische Aktivität untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 und 3.3.3 diskutiert und von einer Messung des Poly(vinylstearat) bestätigt, bringt die Vinylstearateinheit keinen Beitrag zum Wert der optischen Drehung. Die erhaltenen Werte bringen Informationen über die Konformation der GEL-Einheit und den Einfluss der Vinylstearateinheiten

Tabelle 3.15: Spezifische $[\alpha]_D^{23}$ und molare $[\Phi]_D^{23}$ optische Drehwerte der Copolymere Poly[(GEL)-co-(VSt)], gemessen in CHCl_3 bei Raumtemperatur

Polymer	GEL Anteil [mol-%]	$[\alpha]_D^{23}$ [deg · cm ² · dag ⁻¹]	$[\Phi]_D^{23}$ [deg · cm ² · dmol ⁻¹]
E1	14,3	+10,6	+32,3
E2	18,6	+15,5	+47,5
E3	22	+18,1	+55,3
E4	21,9	+19,8	+60,4
E5	23,1	+20,8	+63,5
E6	26	+22,4	+68,3

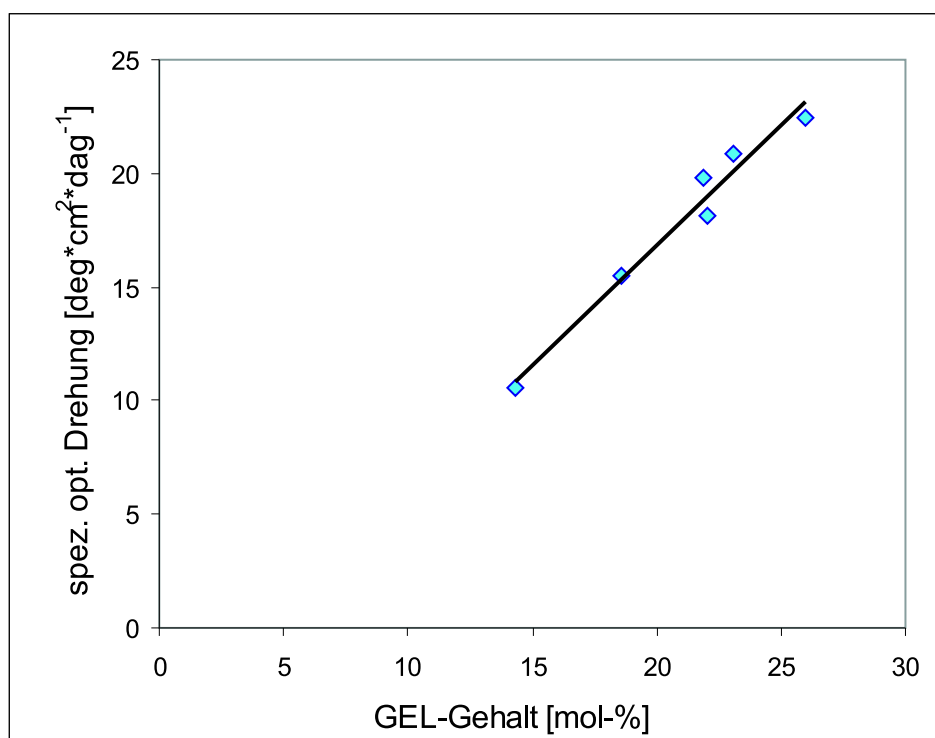


Abbildung 3.18: Abhängigkeit der spezifischen optischen Drehwerte für GEL/VSt Copolymere vom GEL-Gehalt

auf diese. Die optische Aktivität wurde in Chloroform bei Raumtemperatur gemessen. Die spezifische optische Drehung und molare Drehung wurden nach den Gleichungen 2.20, bzw. 2.21 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.15 angegeben.

Wie üblich für Copolymere des GEL sind die erhaltenen Werte positiv. Die spezifische, bzw.

molare optische Drehung ist vom GEL-Anteil im Copolymer abhängig. Wie Abb. 3.18 zeigt, ist die Abhängigkeit von dem Saccharidgehalt (NMR Data) linear und folgt der Gleichung:

$$[\alpha]_D^{23} = 1,05 \cdot m_{GEL} - 4,16 \quad (3.6)$$

Dieses Verhalten ist dem des GEL / VLa Systems ähnlich. Auch hier ist eine gleiche Konformation des GEL-Bausteins zu erwarten, unabhängig von Vinylstearateinheiten im Copolymer. Bei dem Vergleich der beide Datenreihen ist allerdings die Steigung bei dem GEL / VSt System nicht so groß wie bei den Copolymeren von GEL mit VLa. Die molaren Drehungen der Copolymere mit VLa sind kleiner als die der Copolymere des Vinylstearat. Eine Erklärung könnte das Vorliegen von verschiedenen Konformationen des Saccharidbausteins, der verschiedene benachbarte Einheiten besitzt, sein. Die Comonomere können durch unterschiedliche sterische Einflüsse die optische Drehung beeinflussen.

Versuche zum Scale up

In vergleichbarer Weise wie zuvor mit dem System GEL / VLa wurden Tests für ein späteres technisches Scale up durchgeführt. Dabei wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet. Die Copolymerisationen wurden in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst. Bei diesen ausgewählten Bedingungen homopolymerisiert Vinylstearat mit großer Ausbeute problemlos. Es handelt sich bei allen Copolymere um weiße Feststoffe, die in Chloroform farblose klare Lösungen bilden. Aus der Tabelle 3.3.4 ist zu erkennen, dass mit steigendem Anteil des Saccharidmonomer im Ansatz die Ausbeute der Copolymerisation abnimmt. Bei relativ geringen Anteil des Zuckersbausteins im Ansatz lassen sich hohe Ausbeuten erzielen.

Da Vinylstearat bei einer Temperatur von ungefähr 35 °C bereit schmilzt, ist eine Vermischung der Komponenten durch Rühren leicht durchzuführen und die Reaktion findet in der Schmelze statt. Bei den Reaktionen mit hoher Ausbeute ist mit einer steigender Viskosität zu rechnen. Diese Viskosität ist für das Auftreten des Gel- und Glas-Effekts und für erschwerten Wärmetransport verantwortlich. Es wurde keine Vernetzung festgestellt. Verzweigungen aufgrund der Übertragungsreaktionen auf die Seitenkette des Vinylstearats sind laut Literatur [92] zu erwarten.

Auch die Copolymere, die in Substanz hergestellt wurden, zeigen eine Teilkristallinität wie die Copolymere, die in Toluol hergestellt wurden.

Tabelle 3.16: Polymerisationsbedingungen und Resultate von Copolymerisation des GEL mit VSt

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] GEL : VSt	Zusammensetz. GEL : VSt [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$[\alpha]_D^{23}$ ^d [deg*cm ² *dag ⁻¹]	Mw
		Element	¹ H-NMR			
E7	20 : 80	16,0 : 84,0	12,2 : 87,8	83	+11,8	1 696 000
E8	25 : 75	16,8 : 83,2	12,2 : 87,8	66	+11,3	660 600
E9	40 : 60	16,9 : 83,1	12,7 : 87,3	51	+11,3	259 800
E10	50 : 50	17,6 : 82,4	12,4 : 87,6	21	+11,0	184 600

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP bei 70 °C durchgeführt.

b) Mittels ¹H NMR Integrale. c) Isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

Aus der Berechnung der Copolymerisationsparameter ist zu schließen, dass Vinylstearat schneller als GEL im Laufe der Copolymerisation reagiert und schneller verbraucht wird. Es ist aber nicht möglich, dass nach Verbrauch des Vinylstearat sich aus dem verbliebenen GEL ein Homopolymer bilden wird. Da GEL unter normalen Bedingungen nicht homopolymerisiert, kann die Reaktionszeit länger gewählt werden, ohne das Risiko, ein zweites Produkt zu erhalten.

Die gefundene azeotrope Mischung ist wichtig, um Copolymere zu erhalten, die die gleiche Zusammensetzung wie die Monomermischung haben. Für die anderen Zusammensetzungen muss mit unverbrauchtem Monomer gerechnet werden. Unterhalb der azeotropen Zusammensetzung wird GEL schneller verbraucht, oberhalb wird das Vinylstearat früher verbraucht. Als Lösung für solche Ansätze bietet es sich an, mit kontinuierlichen oder semi-kontinuierlichen Reaktoren zu arbeiten, die eine Nachspeisung des schneller verbrauchten Monomeren ermöglichen.

3.4 Terpolymere des GEL

Die Ergebnisse der Abschnitte 3.3.3 und 3.3.4 zeigen, dass verschiedene Längen der Seitenketten verschiedene Eigenschaften bedingen. Um die Eigenschaften der Polymeren weitergehen variieren zu können, wurden Terpolymerisationen bei verschiedenen Verhältnissen zwischen Vinyllaurat und Vinylstearat durchgeführt. Es wurden in allen Versuchen die gleichen Anteile (mol-%) an GEL verwendet, um Informationen über den Einfluss der Vinylesternkomponen-

Tabelle 3.17: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Terpolymerisation des GEL mit VLa und VSt

Terpol.^a	Einsatz [mol-%] 1:VLa:VSt	Terpol.^b [mol-%] 1:VLa:VSt	Ausb.^c [wt-%]	$[\alpha]_D^{23\ d}$ [deg*cm ² *dag ⁻¹]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	DSC [°C]
T1	20 : 40 : 40	12,4 : 42,6 : 45,0	81	—	—	13,8 (Tss)
T2	20 : 40 : 40	16,6 : 34,6 : 48,8	76	+16,5	322 400	12,3 (Tss)
T3	20 : 20 : 60	13,5 : 18,5 : 68,0	79	+12,0	1 308 000	46,7 (Tm)
T4	20 : 60 : 20	16,2 : 57,1 : 26,7	75	+13,1	1 678 000	13 (Tg)

a) Die Terpolymerisation wurde in Substanz mit 2 mol-% BOP bei 80 °C durchgeführt. b) Mittels ¹H NMR. c) Isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung.

ten zu erhalten. In Tabelle 3.17 sind Polymerisationsbedingungen und Resultate enthalten. Bemerkenswert sind die durchweg guten Ausbeuten

Die Reaktionen wurden abgebrochen, sobald sich eine klare hochviskose Lösung gebildet hat, die sich mit dem Magnet-Rührer nicht mehr rühren ließ (16 h für T2, einen Tag für T3 und T4, drei Tage für T1). Die Terpolymerisation bei T1 wurden drei Tage zwecks Ausbeuteerhöhung durchgeführt, der Unterschied im Vergleich mit den anderen drei Polymerisationen ist jedoch mäßig. Zusätzlich zeigt sich das Terpolymer T1 als ein hoch verzweigtes und vernetztes Polymer, das sich in herkömmlichen Lösungsmitteln nicht mehr lösen lässt. Somit wurde durch längere Reaktionszeiten keine wesentliche Ausbeuteerhöhung erhalten. Verantwortlich dafür scheinen der Gel- und Glas-Effekt zu sein.

Aus Tabelle 3.17 ist ersichtlich, dass der Einbau des Zuckermomers in allen Terpolymeren ähnlich ist. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass der Einbau des Zuckermomers und die Ausbeute kaum von der Kettelänge des Alkylrestes der Vinylester abhängig ist. Der Einbau des Vinylesters ist etwa proportional zu seinem Anteil im Monomergemisch. Es wurde keine bemerkenswerte Tendenz zu bevorzugtem Einbau eines der beiden Vinylester festgestellt.

Die Betrachtung der Messergebnisse zeigt dagegen, dass die Eigenschaften der Terpolymere von ihrer Zusammensetzung abhängig sind. Die Polymere T1, T2, T4 liegen als hochviskose Flüssigkeiten vor, während das Polymer T3 ein weißer Feststoff ist. Die Anwesenheit von Van-der-Waals-Wechselwirkungen in der langen Kette des Vinylstearatbausteins führt zu

Teilkristallinität, die die Erscheinung als pulverartiger, wachsartiger Feststoff des Terpolymer T3 erklärt.

In Abb. 3.19 sind die DSC-Diagramme (zweite Heizkurve) dargestellt. Die Kurven zeigen verschiedene Verläufe, abhängig von der Zusammensetzung des Terpolymers. Das Terpolymer T3, mit überwiegend Vinylstearatbaustein in der Kette, zeigt einen Schmelzpeak wie die Copolymere von GEL/VSt. Der Unterschied ist, dass der Peak für das Terpolymer bei kleineren Temperaturen als für die Copolymere mit zwei Komponenten liegt. Das Terpolymer T3, mit überwiegenden Anteilen VLa, zeigt neben einem kleinen endothermen Peak einen Glasübergang mit T_g bei 13 °C. Diese Glasübergangstemperatur wurde auch in der dritten Heizkurve erhalten. Die DSC-Diagramme für die Terpolymere T1, T2 sind schwierig zu interpretieren. Beide zeigen endotherme Peaks mit einem Maximum bei ungefähr 12-14 °C, die, in der Form konstant, sich auch in einer dritten Heizkurve zeigen. Der Ursprung dieser Peaks könnte wieder das Vorhandensein des VSt im Terpolymer sein. Seine lange Nebenkette könnte ein Art von Teilkristallinität oder intermolekularen Wechselwirkungen, die zu solcher Feststoff-Feststoff Umwandlung führt, verursachen. Eine eindeutige Erklärung zu finden ist allerdings dadurch erschwert, dass die Anfangstemperatur des Anstiegs dieses Peaks genau bei der Anfangstemperatur des uns zugänglichen Messbereichs liegt.

In Abb. 3.20 sind die Diagramme der drei Heizkurven einer gleichen Probe des Polymer T3

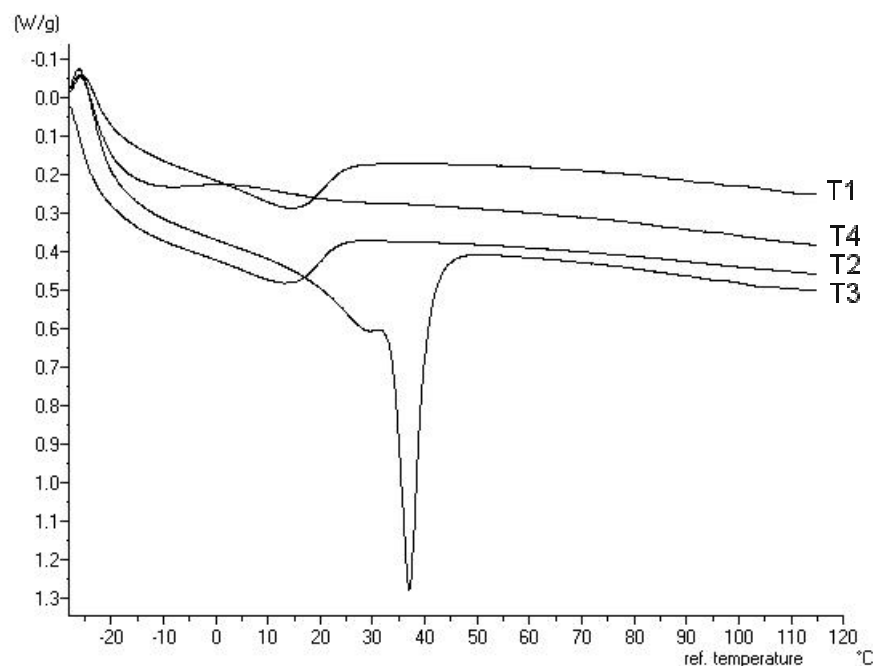


Abbildung 3.19: DSC-Heizkurven für alle vier Terpolymere (Zweite Heizkurve, 20 °C/min)

aufgeführt. Zu bemerken ist die Verschiebung des Schmelzpeaks zu kleineren Temperaturen in der zweiten Messung, wo auch ein Nebenpeak erscheint. Dieser Nebenpeak könnte seinen Ursprung in der schnellen Abkühlung der Proben zwischen den zwei Messungen haben, die zu einer Dispersion der Kristalldimension führt [62]. Der Kristallinitätsgrad hat ein Wert von 60 % im Vergleich zu der Probe beim ersten Heizvorgang. Die dritte Heizkurve zeigt einen einzigen breiteren Peak, dessen Fläche gleicher Kristallinität wie bei der zweiten Heizkurve entspricht.

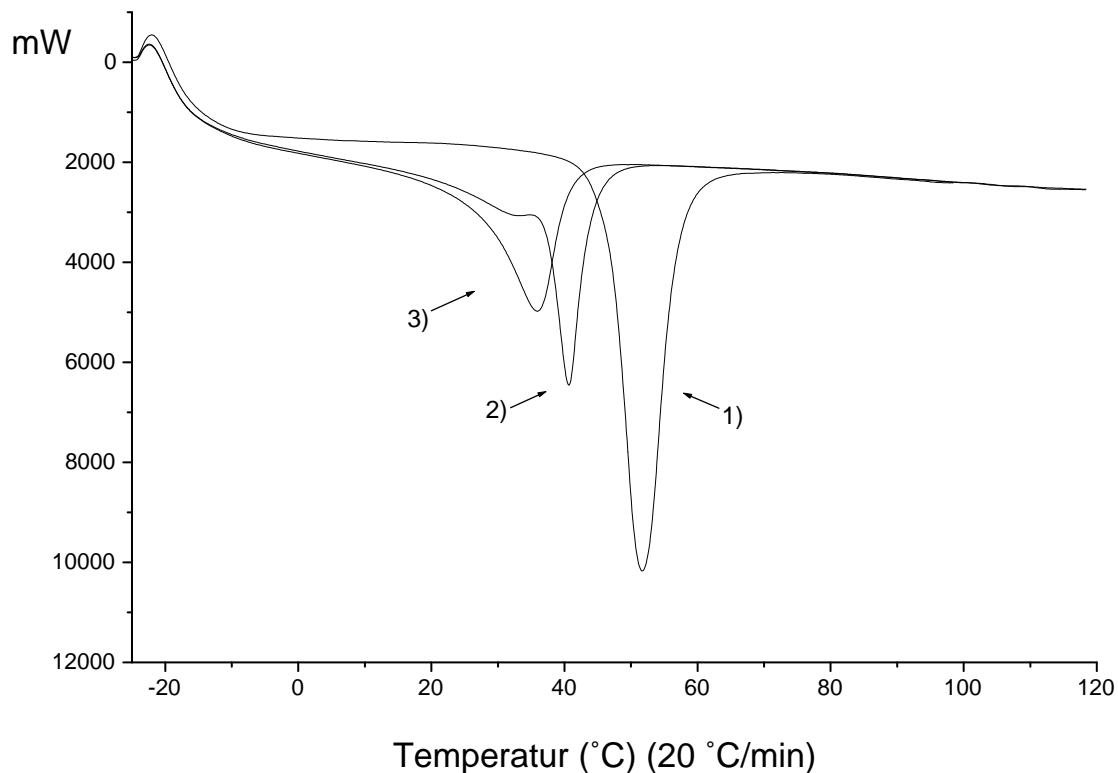


Abbildung 3.20: Drei DSC-Heizkurven einer T3-Probe (20 °C/min)

3.5 Mark-Houwink-Beziehung des Systems GEL / Butylvinylether

Da GEL sowie Butylvinylether (BVE) keine oder eine nur geringe Neigung zur Homopolymerisation haben, wurde für ein Copolymer des GEL mit BVE ein starkes Alternieren der Bausteine erwartet. Es kann also von konstitutioneller Regelmäßigkeit gesprochen werden. Copolymere, unter verschiedenen Bedingungen hergestellt, sollten einen gleichen Einbau der Comonomere aufweisen, aber verschiedene Molmassen haben. Dieses Systems eignet sich daher für eine Untersuchung seiner Gestalt in Lösung mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung. Dieses System wurde bereits von Glümer untersucht [15], allerdings gab es Schwierigkeiten bezüglich der Meßfehlergrenzen und somit der Interpretation.

Dafür wurden verschiedene Copolymere des GEL mit BVE hergestellt und von diesen die Molmassen und Grenzviskositäten ermittelt. Die gemessenen Daten sind in der Tabelle 3.18 aufgeführt. Trotz konzentrierter Reaktionslösungen (6 mol/L) wurden sehr geringe Ausbeuten erhalten.

Die Grenzviskosität wurde durch die Extrapolation nach null in der Auftragung der reduzierte Viskosität gegen die Konzentration erhalten (Abb. 3.21). Es wurde nach der Methode von Huggins, Gleichung 2.41, der Parameter k_H ermittelt (Tabelle 3.18), der Informationen über die Güte des Lösungsmittel liefert. Die erhaltenen k_H -Werte nach Huggins-Gleichung

Tabelle 3.18: Polymerisationsbedingungen und Resultate von Copolymerisation des GEL mit BVE

Copol. ^a	Zusammensetz. GEL : BVE [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	$[\eta]^d$ [mL/g]	k_H
	Element ^b	NMR				
F1	53,6 : 46,4	—	<2	42 730	0,74	487,5
F2	55,4 : 44,6	49,1 : 50,9	8	17 220	3,33	11,7
F3	54,6 : 45,4	47,4 : 52,6	8	24 190	4,11	4,16
F4	52,6 : 47,4	48,7 : 51,3	5	29 650	3,97	9,1
F5	54,6 : 45,4	—	<2	37 210	5,72	2,9

a) Die Copolymerisation wurde in Toluol mit 6 mol/L Gesamtmonomerkonzentration bei verschiedenen Initiator- und Temperaturmengen durchgeführt. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Isolierte Produkte. d) CHCl_3 -Lösung bei 25 °C.

sind grösser als 1. Die Werte oberhalb 0,5 zeigen einen schlechten Lösungszustand in CHCl_3 und eine Kontraktion der Makromoleküle an [56].

Wird der Logarithmus der Grenzviskosität gegen den Logarithmus der Molmasse aufgetragen, ergibt sich nach linearer Regression der Mark-Houwink Exponent und die Konstante k (Abb. 3.22). Ein Viskosität-Wert könnte nicht verwendet werden, da er offensichtlich aus der Reihe herausfällt (F1), ein zweiter ist als unsicher auszusehen (F4).

Die $[\eta]$ - \overline{M}_w -Beziehung der Copolymere des GEL mit BVE folgt der Gleichung:

$$[\eta] = 7,27 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,63} \quad (3.7)$$

Der erhaltene a -Wert deutet die Neigung der Copolymere an, in Chloroform-Lösungen als teilweise durchspülte Knäuel vorzuliegen. Dieses Ergebnis erscheint überraschend. Es wurde erwartet, dass die starre Ringstruktur des Saccharidmonomeren der Polymerkette Steifigkeit verleiht. Allerdings muss dieses Ergebnis vorsichtig betrachtet werden. Die gewichtsmittleren Molmassen liegen in der gleichen Größenordnung; die Genauigkeit der GPC-MALLS Ergebnisse spielt dann eine große Rolle. Das erhaltene Signal der Streuung des Lichts dieser Copolymeren war klein im Vergleich zum Rauschen. Das kann auf die erhaltenen M_w -Werte Einfluss haben.

Es wurde von Glümer bereits die Copolymere der benzylierten Variante des GEL mit Butylvinylether untersucht. Bei dem benzylierten Derivat hatte sich ein Wert $a = 2,1$ ergeben [15]. Dieser Wert ist typisch für eine Stäbchen-Gestalt. Es scheint, dass die Benzoylgruppe mehr Platz als die Acetylgruppe braucht. Dieser Raumanspruch verringert die Möglichkeit der Hauptkette, sich in einer Knäuelstruktur anzuordnen.

Molekular-Modelling eines Model-Copolymer Poly[(GEL)-co-(BVE)]

Um weitere Einblicke auf einem anderen Wege in die Struktur der Polymerkette zu gewinnen, wurde eine Molekular-Dynamik-Berechnung eines Copolymeren des GEL mit BVE durchgeführt. Dies erfolgte in enger Kooperation mit der AG Herges; dabei wurde das Programm Hyper-Chem 6 gewählt [98]. Das ausgewählte Modell-Copolymer hat 20 Einheiten von jedem Monomer. Es wurde eine Trans-Addition an die Doppelbindung des GEL-Bausteins angenommen. Diese Struktur wurde nach halbempirischen Berechnungen von Skerries vorgeschlagen [16]. Selbstdurchgeführte Berechnungen bei den vier verschiedenen Additionsmöglichkeiten (Schema 3.23) haben zum gleichen Ergebnis geführt. Die Strukturen b und c wurden

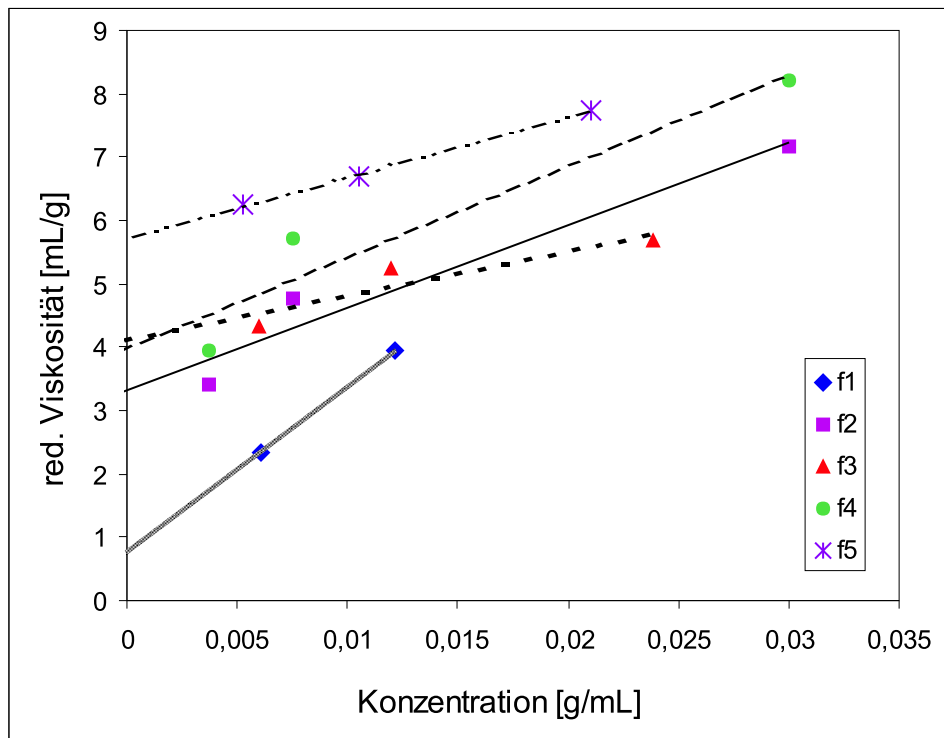


Abbildung 3.21: Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskositäten für die Copolymere des GEL mit BVE (CHCl_3 Lösung, bei 25°C)

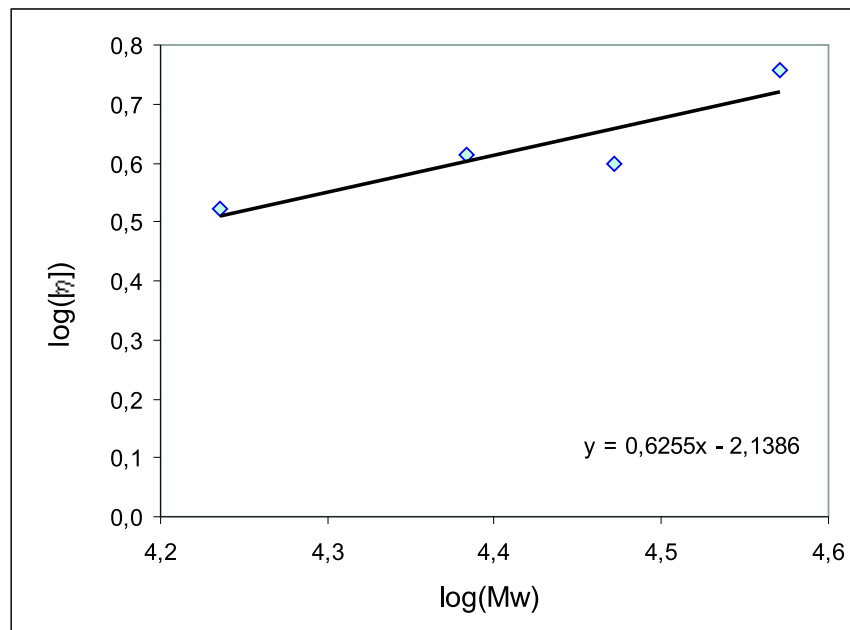


Abbildung 3.22: Mark-Houwink-Beziehung für das GEL / BVE System (Berechnet für F2-F5 Copolymere, F1 wurde wegen großer Abweichung vernachlässigt.)

sogleich von dem Programm als ungünstig angezeigt, wegen der eingetretenen Wechselwirkungen. Die Strukturen a und d waren ähnlich bezüglich der Energie. Bei höheren Oligomeren allerdings scheint die Trans-Struktur leicht bevorzugt zu sein.

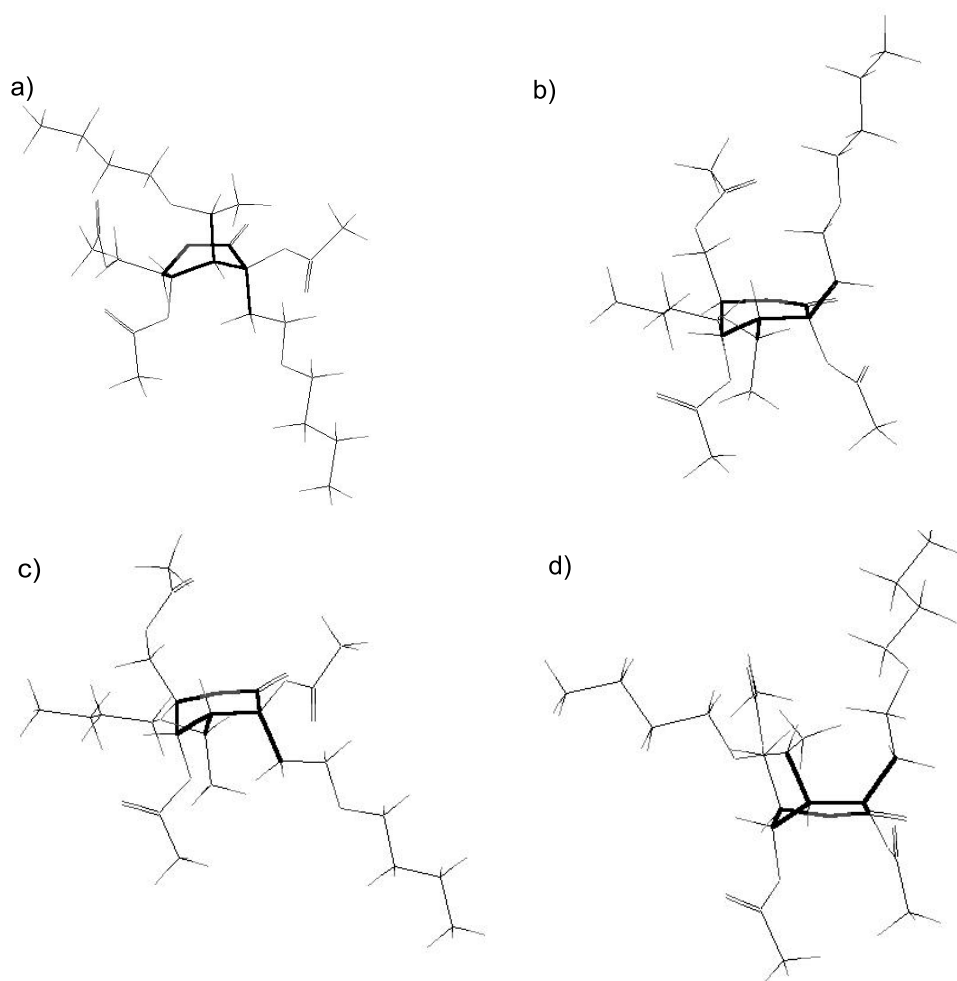


Abbildung 3.23: Die unterschiedliche Additionsmöglichkeiten eines BVE-Einheit an eine Saccharidbaustein

Nach den Berechnungen der Molekular-Dynamik im Vakuum mit Hilfe der AMBER-Methode hat sich eine durchspülte Knäuel-Struktur ergeben. Abb. 3.24 und 3.25 zeigen das Ergebnis der Berechnung. Eine Modellierung mit gleichen Parametern mit Hilfe der MM+ - Methode konnte wegen zu hohem rechnerischen Aufwandes nicht durchgeführt werden.

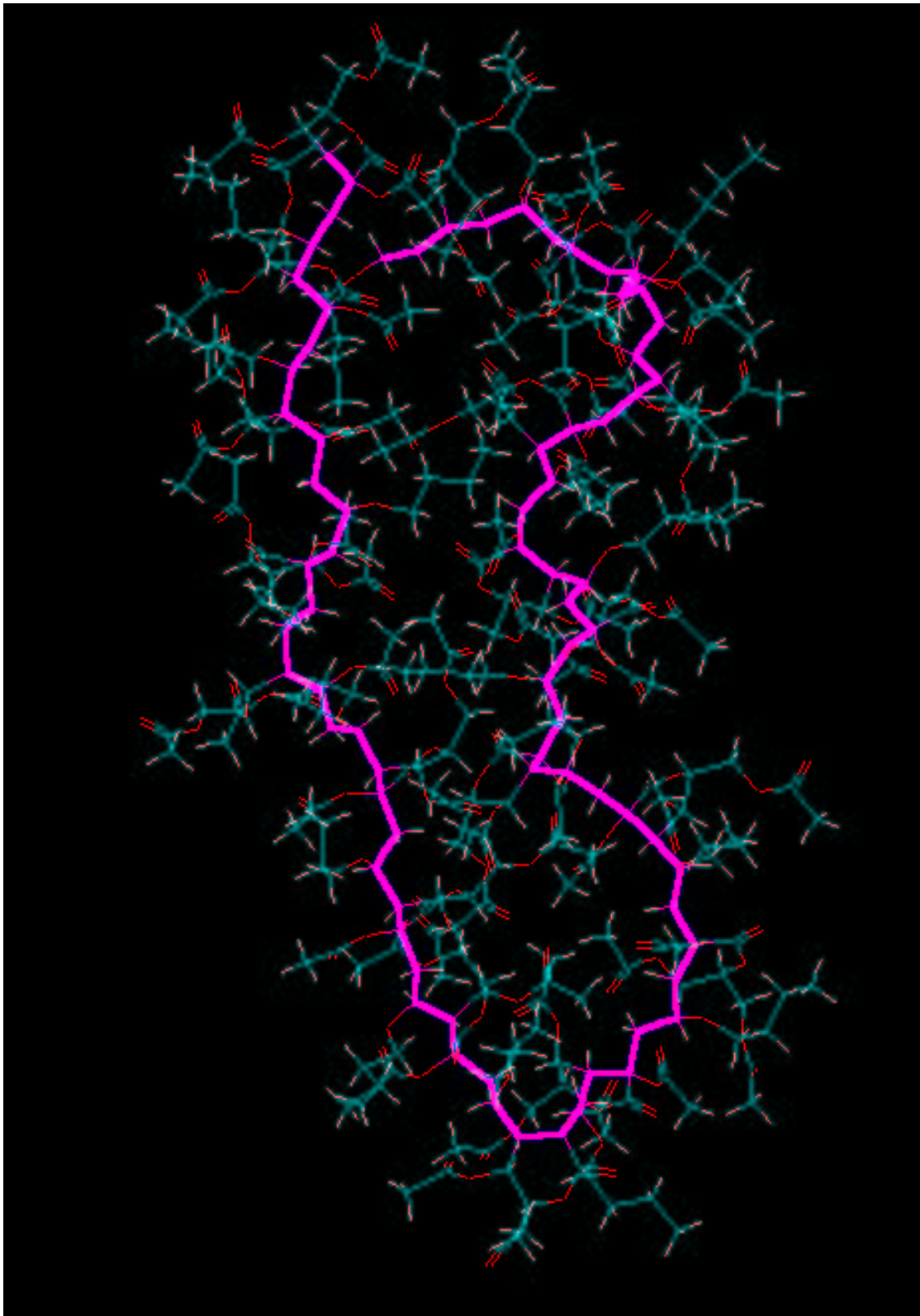


Abbildung 3.24: "Molekular Dynamik"-Modellierung eines Polymers des GEL mit BVE mit Hilfe der AMBER-Methode

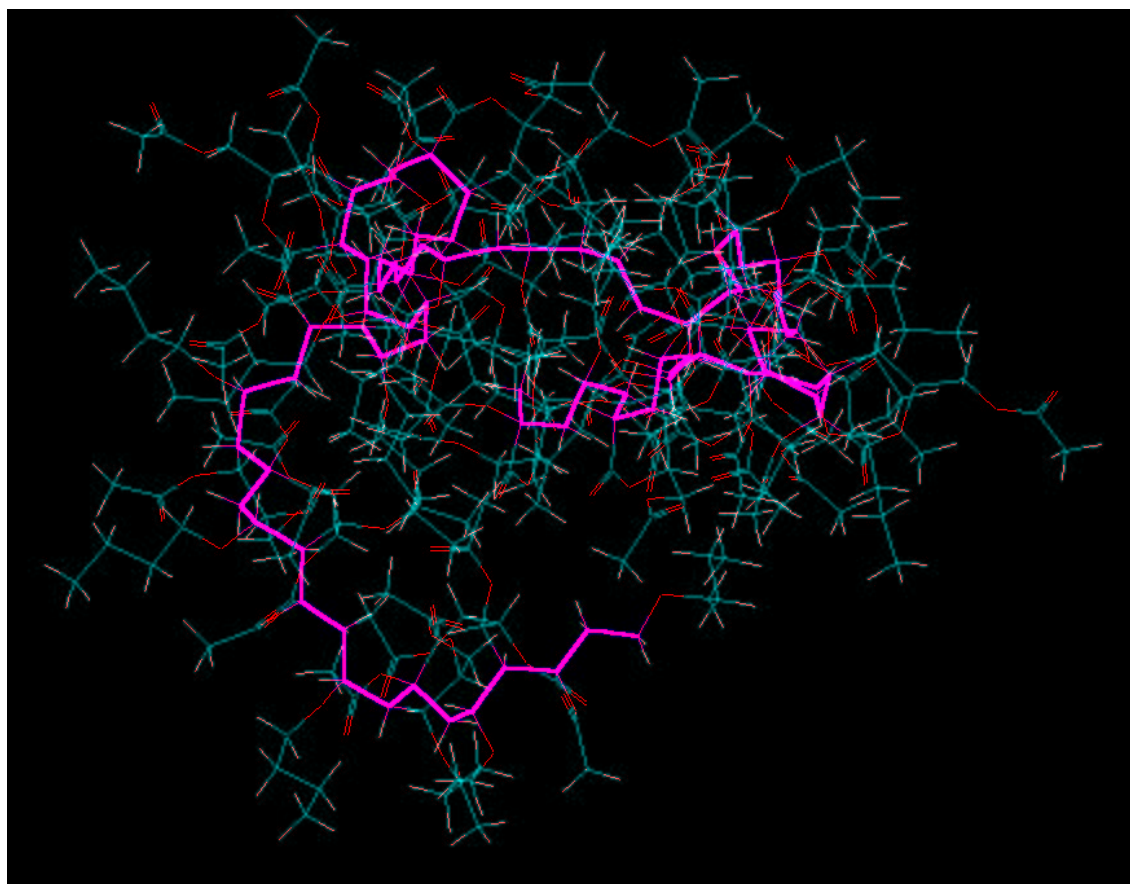


Abbildung 3.25: "Molekular Dynamik"-Modellierung eines Polymers des GEL mit BVE mit Hilfe des AMBER-Methode (transversaler Blick)

3.6 Eigenschaften der entschützten Copolymere des GEL

Bei den Polymer-Reaktionen spielt die Abspaltung der Schutzgruppen durch Hydrolyse eine wesentliche Rolle, um die Eigenschaften dieser neuartigen Polymeren zu modifizieren. Wenn das geschützte Zuckermonomer mit einem hydrophoben Monomer copolymerisiert, gewinnen die Polymere durch die Hydrolyse Tenseideigenschaften. Die Verbesserung einiger Eigenschaften, wie z.B. der Tenseideigenschaften lassen sich durch die Auswahl der Comonomere erzielen.

Die Hydrolyse wurde mit Copolymeren des GEL mit VLa und VSt in wässriger NaOH Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. In Tabelle 3.19 sind die Ergebnisse der durchgeführten Verseifungen eingetragen.

Tabelle 3.19: Entschützung einiger ausgewählter Copolymere des GEL

Hydrolysat	Comonomer	geschütztes Copolymer wt-%	Ausbeute
H1	VSt	E7	<10
H2	VLa	D9	<10
H3	VLa	D11	~30

Neben dem Polymer wurden auch in allen drei Fällen weiße Pulver erhalten, die sich durch NMR- und FT-IR-Spektroskopie als Salze oder freie Fettsäuren nachweisen lassen. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass bei der Verseifung neben den Acetylgruppen auch die Alkylseitenketten als Fettsäuren abgespalten wurden. Dies erklärt die geringere Ausbeute.

Das FT-IR-Spektrum des erhaltenen Polymeren H2 ist im Vergleich mit den Spektren des Nebenprodukts und des geschützten Polymers in Abb. 3.26 dargestellt. Im Spektrum des H2 sind die Valenzbanden der Gruppen CH-, CH₂- und CH₃- bei 3000-2850 cm⁻¹ viel kleiner als im Vergleich zu denen des geschützten Copolymeren. Das ist ein weiterer Hinweis für die teilweise Abspaltung der Fettsäuren. Die Carbonylvalenzbande wurde von 1745 cm⁻¹ zu 1762 cm⁻¹ verschoben. Zusätzlich erschienen breite Banden, typisch für -OH Gruppen bei 3750-3000 cm⁻¹ und zwischen 1210-1000 cm⁻¹. Die Valenzbande bei 1700-1550 cm⁻¹ ist typisch für das Carbonsäureanion und beweist die Öffnung des Saccharidrings zum Salz der Gluconsäure.

In den NMR-Spektren von H2 wurde kein Hinweis für die Anwesenheit des Alkylrests und der Acetylgruppen gefunden (Abb. 3.27). Die Polymerkette des H2 hat eine größere Beweglichkeit als das ursprüngliche geschützte Polymer. Diese wird von dem ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt, weil die Auflösung und das Signal/Rausch-Verhältnis bei dem Spektrum des hydrolysierten Polymeren wegen geringerer dipolarer Linienverbreiterung größer ist [16]. Die starken Signale des Laurylrests, die im ¹³C-NMR-Spektrum des geschützten Copolymeren bei 14,09, 22,67, 24-26, 28-30 und 31,93 ppm erscheinen, sind bei dem Hydrolysat nicht mehr zu beobachten. Allerdings ist es wegen Überlagerung der Peaks im ¹H-NMR-Spektrum schwierig zu beurteilen, ob noch kleine Alkylrest-Anteile im Hydrolysat zu finden sind.

Mit diesen Untersuchungen der Produkte der Hydrolyse ist festzustellen, dass das Entschützen dieser Copolymeren technisch wenig interessant ist, da zu große Verluste entstehen und weil ähnliche Copolymeren sich durch die Hydrolyse des Copolymeren GEL/VAc herstellen lassen.

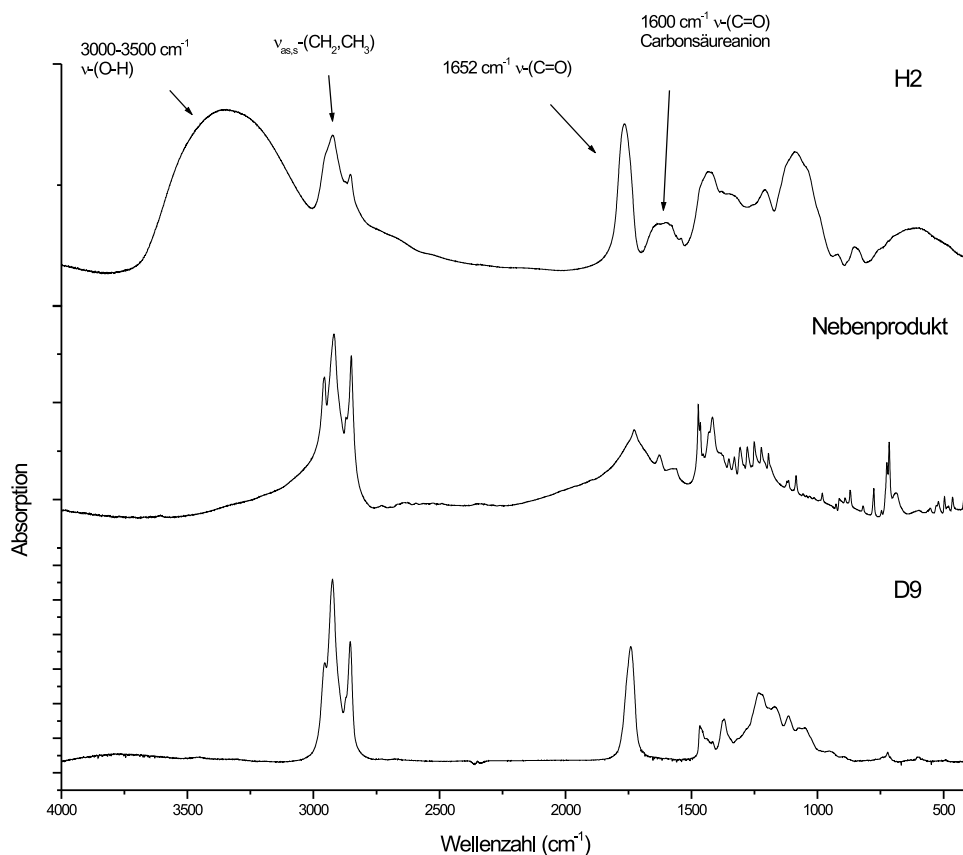


Abbildung 3.26: Vergleich des FT-IR-Spektrums des H2 mit dem erhaltenen Nebenprodukt und des geschützten Copolymers D9

Um weitere Informationen über die Struktur des Zuckermonomers in Polymeren nach der Hydrolyse zu erhalten, wurde ein Copolymer des GEL mit N-Vinylpyrrolidon analysiert.

Das Copolymer H4 wurde durch die Hydrolyse eines Copolymer des GEL / VPy mit 10:90 mol-% im Ansatz bei Raumtemperatur mit wässriger NaOH-Lösung synthetisiert und für einen Tag dialysiert [99]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit kleiner Mengen der Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte dürften jedoch Reste von VPy und Nebenprodukten des kommerziellen Präparates sein und die folgende Analyse nicht stören.

Durch die Hydrolyse verändert sich nur der Zuckermonomerbaustein durch die Abspaltung der Acetylgruppen und durch die Öffnung des Lactonrings. Die Signale bei 18-20 ppm für C-3', 30-40 ppm für C-4' und C-6', 43-50 ppm für C-2' und C-5' im ^{13}C -NMR-Spektrum, ähnlich wie die Signale für Polyvinylpyrrolidon zeigen, dass der Vinylpyrrolidonbaustein nach der

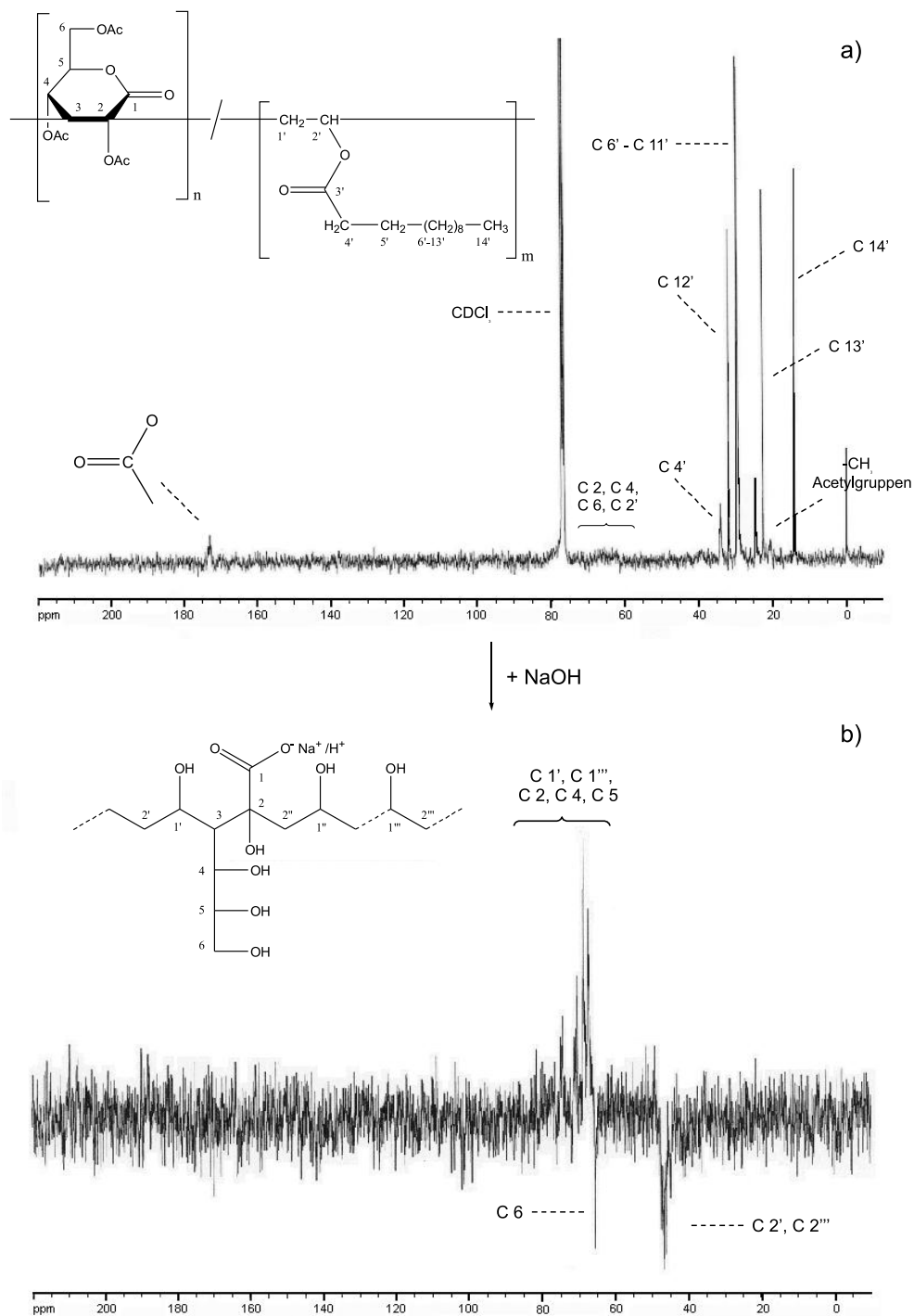


Abbildung 3.27: Vergleich zwischen ^{13}C -NMR-Spektren eines Poly[(GEL)-co-(VLa)] Polymer (D9) und seiner entschützte Form (H2)

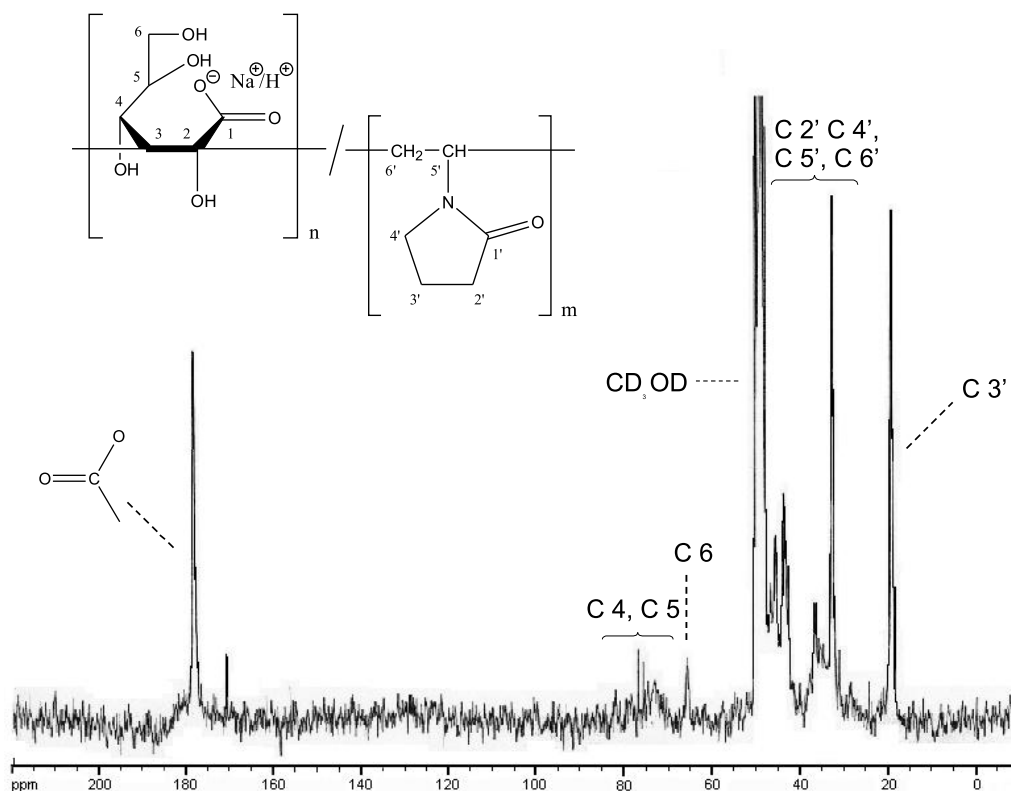


Abbildung 3.28: ^{13}C -NMR-Spektrum der entschützten Form (H_4) eines Poly[(GEL)-co-(VPy)]

Verseifung unverändert bleibt (Abb. 3.28). Die Anwesenheit der Saccharideinheit ist durch die Strukturen bei 65–80 ppm nachgewiesen. Für das ^{13}C -NMR in CD_3OD ist ein Peak bei 170 ppm zu beobachten, der den Acetylgruppen oder C-1 zugeordnet werden kann. Allerdings wurde das Signal bei 20 ppm des DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrums dem Vinylpyrrolidonbaustein zugeordnet. Die Abwesenheit eines Signals der Acetylgruppen in diesem Bereich führt zur Schlussfolgerung, dass das Signal bei 170 ppm dem C-1 zugeordnet werden sollte.

Der Lactonring verleiht im Vergleich zur geöffneten Form dem Polymer eine größere Steifigkeit, was sich in rheologischen Eigenschaften niederschlagen sollte. Die Messung einer Tg wurde aber von der Erscheinen einer starken Umwandlung verhindert, die dem Vorhandensein von stark gebundenen Wasser zugeordnet werden kann. Weitere Literaturquellen berichten, dass die Polymere des N-Vinylpyrrolidon sehr hygroskopisch sind [15]. Aus diesem Grund wurde eine thermogravimetrische Messung (TGA) an einer Probe des entschützten GEL / VPy Copolymer durchgeführt, um den Wassergehalt festzustellen. Es gingen bis 100 °C in Luft etwas 4,6 %- 5,6 % eine niedermolekulare Verbindung verloren. Durch weiteres Erhitzen bei 100 °C hat die Probe nicht mehr an Gewicht verloren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ähnliche Polymere mit Carboxy-Gruppen je nach pH-Wert verschiedene Strukturen annehmen. Das führt zur Änderung der Eigenschaften des Polymeren mit dem pH-Wert. Zum Beispiel variiert die Viskosität der verdünnten wässrigen Lösung der Carboximethylcellulose mit dem pH-Wert. Diese Abhängigkeit erklärt sich durch Öffnung der Knäuel durch elektrostatische Abstoßungen (repulsion) bei pH-Werten zwischen 6-8 [100, 101]. Bei größeren und kleineren pH-Werten sind die Abstoßungen der Ladungen vermieden und die Kette verbleibt in der Lösung als Knäuel. Zwischen pH = 6-8 wird das Polymer wegen großen elektrostatische Wechselwirkungen gestreckt und die Viskosität wächst. Bei kleinerem pH-Wert ist die Ionisation unterdrückt und bei größerem pH-Wert als 8 sorgt die große Zahl der Na^+ -Ionen für eine Zerstreuung der abstoßenden Kräfte. Folglich bleibt das Polymer als Knäuel und die Lösung wird eine niedrige Viskosität aufweisen [100]. Um einen Einfluss des pH-Werts auf die wässrigen Lösungen des H4 zu klären wurde die Viskosität bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Allerdings war es wegen der großen Neigung des Copolymeren H4 zu schäumen nicht möglich, die Messungen mit dem Kapilarviskosimeter durchzuführen.

Die Veränderung der Struktur eines Zuckers führt auch zu Veränderung seiner optischen Eigenschaften. Das Glucono- δ -lacton liegt in Wasser im Gleichgewicht mit Gluconsäure und Glucono- γ -lacton vor. Dieses führt zur Änderung des pH-Werts und der optischen Aktivität einer frisch aufgesetzter Lösung mit der Zeit, bis das Gleichgewicht erreicht ist [102]. Die optische Drehungen des Glucono- δ -lacton und des Natriumsalzes der Gluconsäure sind in Tabelle 3.20 eingetragen [103].

Tabelle 3.20: Werte der optischen Aktivität für Derivate der Gluconsäure

Verbindung	$[\alpha]_D^T$	Konzentration der Lösung	Temp.
Glucono- δ -lacton	+65 °	1 in H_2O	20 °C
D-Gluconsäure-Natriumsalz	$+12 \pm 0,5$ °	20 in H_2O	20 °C
D-Gluconsäure-Natriumsalz	+12,1 °	1,75 in H_2O	23 °C

Um die Struktur des Saccharidbausteins in Abhängigkeit vom pH-Wert zu untersuchen, wurde die optische Drehung bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Der Zuckerbaustein könnte in mehreren Formen vorliegen: als Lactonring, oder als geöffneter Ring als Säure oder als Salz. Der pH-Wert einer Lösung des H4 liegt im Bereich 11-13. Das zeigt, dass das Polymer als Natriumsalz vorliegt. Der pH-Wert wurde in den folgenden Versuchen mit HCl-Lösungen gesteuert. Wie im Fall des Glucono- δ -lacton verändert sich der pH-Wert der Lösung und die optische Aktivität mit der Zeit. Es lässt sich zusammenfassen, dass es wie

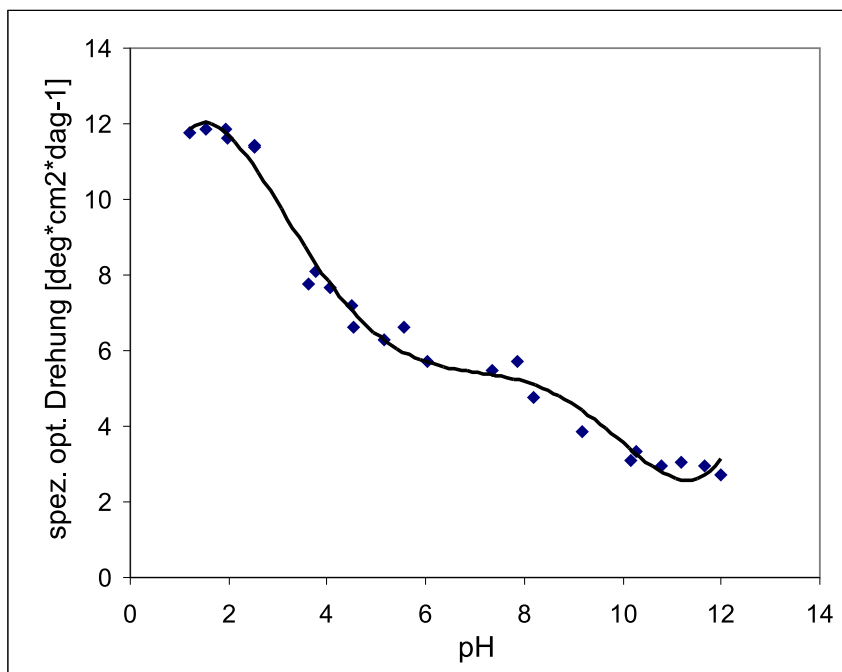


Abbildung 3.29: Abhängigkeit der spezifischen optischen Drehung des Copolymeren H4 vom pH-Wert

bei den niedermolekularen Verbindungen ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen gibt. Die Zeit bis um Einstellen des Gleichgewichts ist vom pH-Wert abhängig, manchmal dauert sie einige Tage. Da aber die wesentliche Veränderung der optischen Aktivität und des pH-Werts normalerweise nach 12 Stunden eingetreten ist, wurden die Proben 12 Stunden nach Probenvorbereitung gemessen.

In die Abb. 3.29 ist die spezifische optische Aktivität des H4 gegen den pH-Wert aufgetragen. Mit Zunahme des pH-Werts nimmt die optische Aktivität ab, bis zu einem konstanten Wert bei etwa $\text{pH} = 11$. Falls das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Polymerstrukturen im Wasser sich in ähnlicher Weise wie bei Glucono- δ -lacton einstellt, wird in Gegenwart von OH^- die Öffnung des Lactonrings bevorzugt, während im saurem Bereich mehr das Vorliegen des Zuckerbausteins als Lactonring zu erwarten ist. Die Salz-Form wird dann wie das Natriumsalz der Gluconsäure eine kleinere optische Aktivität als die Lacton-Form aufweisen.

Die FT-IR-Spektren bei verschiedenen pH-Werten zeigen die Änderung der Polymerstruktur mit dem pH-Wert an. Weil die Anwesenheit von Wasser die FT-IR-Messung stört, wurden die Lösungen des H4 zu einem bestimmten pH-Wert gebracht, gefroren und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Proben zeigen im FT-IR-Spektrum Verschiebungen der $\text{C}=\text{O}$ Valenzbande, wie Abb. 3.30 zeigt.

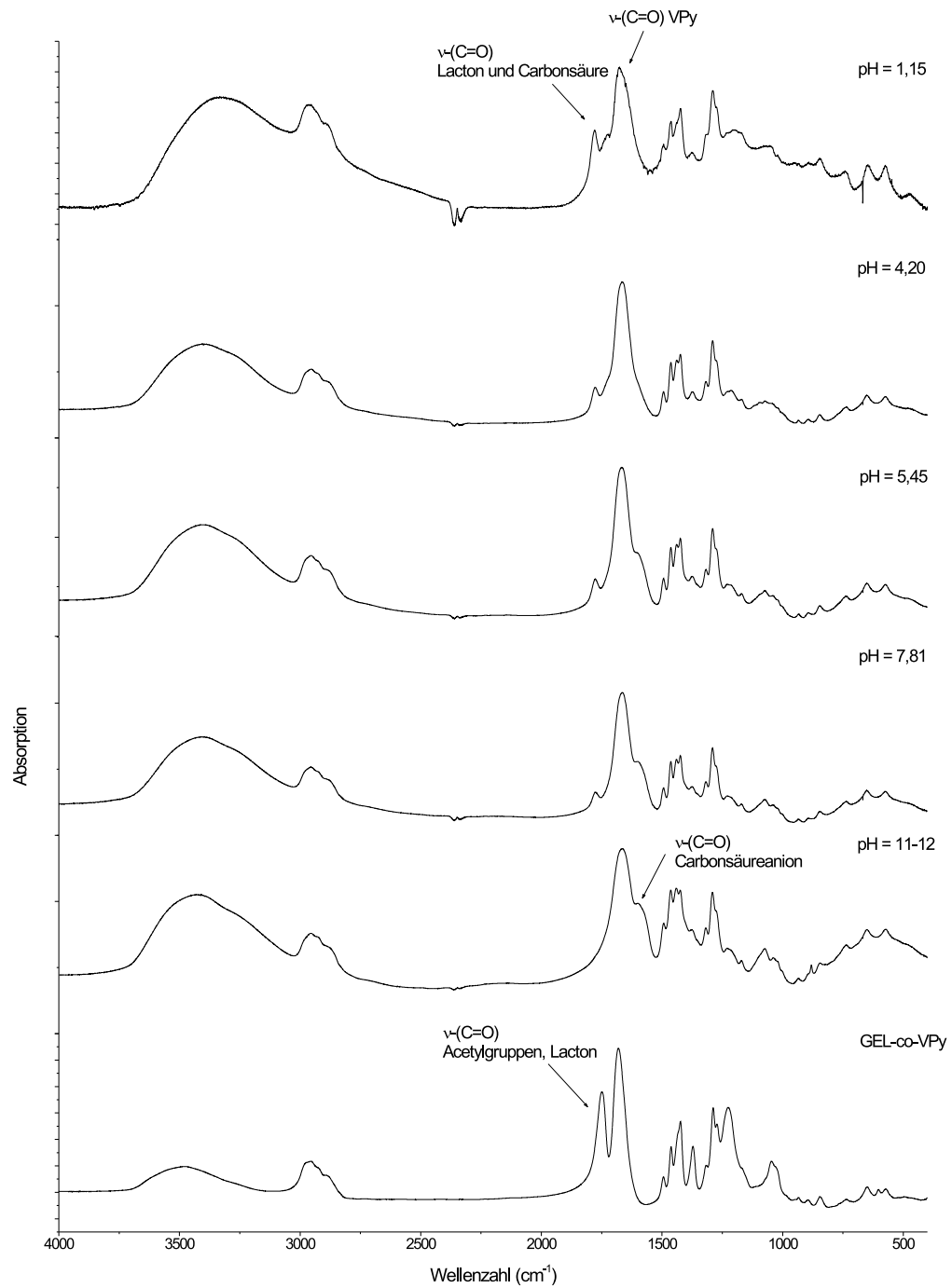


Abbildung 3.30: Vergleich der FT-IR-Spektren des H_4 bei verschiedenen pH-Werten und des Spektrums des geschützten Copolymers D9)

Im basischen Bereich zeigt das FT-IR-Spektrum ein Valenzband bei 1599 cm^{-1} , die dem Carboxylanion zugeordnet werden kann. Mit Abnahme des pH-Werts verringert sich auch die Intensität dieser Bande und bei $\text{pH} = 4,20$ ist nur noch eine Schulter der Valenzbande der Carboxylgruppe des VPy-Bausteins bei 1663 cm^{-1} sichtbar. Gleichzeitig mit der pH-Zunahme und mit Verringerung der Bande des Carboxylanions erscheinen zwei Banden bei 1778 und 1730 cm^{-1} . Weil sie dicht zusammen mit der Carboxylvalenzbande des VPy-Bausteins und teilweise auch überlagert sind, ist eine quantitative Abschätzung schwer durchzuführen. Die zwei Banden können zu der freien Säure-Form und der Lacton-Form des Saccharidbausteins gehören.

Die Tensideigenschaften des Polymer H4 korrelieren mit der Abhängigkeit seiner Struktur und physikalischen Eigenschaften vom pH-Wert der Lösung und machen dieses Polymer zu einem interessanten Material mit möglicher Anwendung in der kosmetischen Industrie. Allerdings könnte eine Anwendung als Emulgator vom pH-Wert der Emulsion begrenzt sein.

3.7 Versuche zur Emulsionspolymerisation des GEL

Wegen der Vermeidung organischer Lösungsmittel wird die Emulsionspolymerisation seitens der Industrie bevorzugt. Zahlreiche Patente zeigen Anwendungen der Polymere der Vinylster in Emulsionsform auf.

In dieser Arbeit wurde die Neigung des GEL, sich in Emulsion copolymerisieren zu lassen getestet. Die in den Versuchen verwendeten Comonomere, Bedingungen und Emulgatoren sind in der Tabelle 3.21 zusammengefasst.

Die Durchführung einer erfolgreichen Copolymerisation in Emulsion wurde von zwei Faktoren erschwert. Auf einer Seite lässt sich das GEL durch gewöhnliche Emulgatoren nicht in Emulsion bringen. Auf der anderen Seite wird nach einer von der Temperatur abhängigen Zeit die wässrige Mischung tiefer gefärbt und das GEL scheint sich zu "lösen". Diese Beobachtung zusammen mit einer schnell eingetretenen Absenkung des pH-Werts führt zu der Schlussfolgerung, dass GEL nicht stabil in Wasser ist und je nach pH-Wert und Temperatur langsamer oder schneller ein Abspalten der Schutzgruppen und Öffnung des Lactonrings stattfindet.

Die Copolymerisation mit VLa in Emulsion wird auch von der geringen Löslichkeit des VLa in Wasser erschwert [104, 86]. Da der Anfang der Reaktion in Wasser stattfindet, ist die Reaktion zwischen dem Initiator und dem Monomer durch die geringen Konzentration an VLa im Wasser verlangsamt. Dadurch ist auch die Bildung einer Emulsion erschwert.

Tabelle 3.21: Polymerisationsbedingungen und Resultate von Emulsions-Copolymerisation des GEL mit Vinylestern

Ver- such ^a	Como- nomer	Ansatz GEL:M ₂ [mol-%]	Emulgator [wt-%] ^b	Initiator [wt-%] ^b	Puffer [wt-%] ^b	Feststoff- gehalt [wt-%] ^c	Zeit [h]
G1	VAc	20:80	8% D-F	0,8% $K_2S_2O_9$	0,4% NaHCO ₃	~10	3,75
G2	VLa	20:80	4% SDS	0,4% $K_2S_2O_9$	0,4% NaHCO ₃	~10	17
G3	VLa	20:80	16% D-F ^d	2% $K_2S_2O_9$ ^d	0,4% NaHCO ₃	~10	48
G4	VLa	20:80	2% SDS 4% HD	1,5% <i>AIBN</i>	10,8% NaHCO ₃ ^d	~9	20
G5	VBu	20:80	5% SDS	8% $K_2S_2O_9$ ^d	5,4% NaHCO ₃ ^d	~10	22
G6	VBu	10:90	5% SDS	1% $K_2S_2O_9$	0,9% NaOH	~10	20
G7	VBu	10:90	5% SDS	1% <i>AIBN</i>	2% NaOH	~10	21,5
G8	VBu	10:90	5% SDS	1% <i>AIBN</i>	2,6% NaOH	~10	3

a) Die Versuchen wurden bei 70 °C durchgeführt. Ausnahmen: G1 und G2 wurden bei 60 °C durchgeführt.

b) Die Menge wurde in Bezug auf die Monomerenmenge berechnet. c) Die Gewichtsprozent der Monomere vom Gesamtgewicht Wasser + Monomere. Da Emulgator, Initiator und Puffer in kleinen Menge vorhanden sind, wurden sie vernachlässigt. d) Die Menge wurde mit der Zeit dosiert. e) D-F - DisponilFES32, SDS - Sodiumdodecylsulfat, HD - Hexadecan.

Es wurde auch ein Versuch in Miniemulsion durchgeführt (G4). Dieses Verfahren ergab Ergebnisse bei Monomeren, die schwer in Emulsion zu bringen sind. Die Miniemulsion wurde durch die Anwendung eines Ultraschallfingers über 10 min gebildet. Das Zuckerderivat ist nicht ganz in die Miniemulsion eingetreten. Es scheint außerdem, dass die in die Emulsion eingebrachte Menge des GEL nach diesem Verfahren nicht lange in Emulsion geblieben ist. Nach diesem Verfahren wurde das einzige Polymer erhalten, das aber in den NMR-Spektren die Signale des Saccharidbausteins nicht aufweist. Es wurde im ¹H-NMR-Spektrum ein sehr schwaches Signal bei 2-2,15 ppm beobachtet, das Acetylgruppen des GEL zugeordnet werden kann. Nach Berechnungen der Integrale des ¹H-NMR Spektrums erweist sich das Polymer als Homopolymer des VLa.

Bei den Versuchen mit Vinylbutyrat wurden Bedingungen gewählt, bei denen VBu erfolgreich homopolymerisiert wurde. In Anwesenheit von GEL reagiert aber das VBu nicht mehr und eine Polymerisation konnte nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten kann mit Hilfe

zweier Faktoren erklärt werden. Die pH-Absenkung kann eine Hydrolyse oder Verminderung der Reaktivität des VBu bewirken. Eine andere Möglichkeit ist, dass das GEL nach der Zersetzung Radikalfänger bildet, die einen Polymerisationstart verhindern. Eine "richtige" Emulsion wie im Fall der Homopolymerisation des VBu wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die am Anfang der Reaktionszeit gebildete Emulsion lagert sich im Laufe der Reaktion in ein Zwei-Phasen-System um. Die wässrige Phase ist tief braun gefärbt. Ein Austausch des Initiators mit einem öl-löslichen Initiator (AIBN) hat die Ergebnisse nicht verbessert.

Vinylacetat wurde ebenfalls in einem Versuch getestet, wegen seiner besserer Wasserlöslichkeit, die vergleichbar mit der Löslichkeit des GEL ist. Nach 3 Stunden Reaktionszeit hat sich die am Anfang gebildete instabile Emulsion in eine klare Lösung umgewandelt und GEL sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes gesammelt.

Es scheint, dass der pH-Wert eine Schlüsselrolle beim Ablauf des komplexen Vorgangs spielt. Es wurde versucht, den pH-Wert mit Zugabe von NaHCO_3 während der Reaktion im Bereich zwischen 5 und 7 zu halten, aber der pH Wert sinkt schnell mit der Zeit. Um einen pH Wert bei 5-7 zu halten war es nötig, alle 20 min Pufferlösung zuzugeben, die allerdings die Stabilität einer Emulsion reduzieren kann. Einen Start der Reaktion im basischen Medium durch die Verwendung von NaOH (1-2 wt-% von Monomerenmenge) brachte auch keinen Erfolg. GEL kann in basischen Lösungen einer Öffnung des Rings unterliegen, wie bereits im Fall des Versuchs H4 gezeigt wurde (3.6).

Die durch diese durchgeführten Versuche erhaltenen Informationen geben folgende Hinweise für weitere Untersuchungen des Verhalten des GEL in Emulsionpolymerisation:

- Es ist nötig ein besser geeignetes Puffersystem zu finden, das die pH-Neutralität erhalten kann, ohne dass zu große Mengen an Puffer nötig sind;
- Auch andere Arbeiten an der Emulsionscopolymerisation des GEL weisen darauf hin, dass eine Senkung der Temperatur nicht mehr Stabilität des Zuckermonomer bringt. In allen Fällen wurde eine Zersetzung des Zuckers beobachtet.
- Bessere Ergebnisse sind von der Miniemulsion zu erwarten. Es könnte durch längere Bildungszeiten der Miniemulsion ein vollständiges Eindringen des GEL in die Öltropfen ermöglicht werden. Allerdings ist nicht klar ob diese Miniemulsionbildung ausreicht, um den Zuckerabbau während der Reaktion zu vermeiden. Verbesserung könnte auch durch die Optimierung der Menge des Hexadecan und des Emulgators erzielt werden.
- Die Auswahl der Comonomere spielt eine große Rolle. Das Comonomer sollte wie im Fall der radikalischen Polymerisation, bei der Substanz- oder Lösungspolymerisation, nicht sehr reaktiv sein, um den Zuckereinbau zu erlauben.

3.8 Radikalische Copolymerisation des LL

Um vertiefende Aussagen über das Copolymerisationsverhalten der Saccharidmonomeren zu erhalten, wurde auch das Verhalten eines Analogon des GEL getestet, und zwar die benzoylierte Variante des GEL [15]. Das benzoylierte Derivat reagiert ähnlich wie GEL. Es bildet keine Homopolymere und sein r -Parameter in Copolymerisation mit VPy ist null (formal negativer Wert erhalten). In dieser Arbeit wurde ein anderes Derivat untersucht. Als Disaccharid-Analogon des GEL wurde Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid-(4 \rightarrow 1)- 2,6-di-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, abgekürzt LL (5), gewählt. Es wird auf Basis Lactose durch Oxidation zu Lactobionolacton und nachfolgende Eliminierung (in einem Folgeschritt) erhalten (3.1.2).

Im Vergleich zu GEL handelt es sich bei LL um einen weißen Feststoff mit einem Schmelzbereich zwischen 70-75 °C. Weil es sich nicht in den verwendeten Comonomeren löst und auch durch Rühren schwer mischbar mit den Comonomeren ist, können bei Reaktionen in Substanz nur Temperaturen oberhalb 80 °C angewendet werden.

Um eine bessere Vermischung im Reaktor zu erzielen, wurde für einige Untersuchungen in Toluol polymerisiert (J2). Die Copolymerisationsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3.22 wiedergegeben.

Allgemein wurden kleinere Ausbeuten und weniger Einbau des Saccharidmonomeren LL im

Tabelle 3.22: Polymerisationsbedingungen und Resultate der Copolymerisation des LL mit verschiedenen Comonomeren

Copol. ^a	Comon.	Einsatz [mol-%] LL : M ₂	Zusammensetzung LL : M ₂ [mol-%]		Ausb. ^d [wt-%]	$\overline{M}_w^{(e)}$ [g/mol]
			Element	NMR		
J1	VLa	20:80	8,3 : 91,7 ^b	7,1 : 92,9	45	79 290
J2	VSt	50:50	30,9 : 69,1 ^b	30,3 : 69,7	<2	—
J3	BVE	50:50	50,8 : 49,2 ^b	42 : 58	~30	30 750
J4^f	VPy	50:50	37,6 : 62,4 ^c	—	<5	—
J5	VPy	20:80	26,8 : 73,2 ^c	—	<5	—

a) Die Copolymerisation wurde in Substanz mit 2 mol-% BOP (Ausnahmen J1: 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP; J2: 1 mol/L_{LM} in Toluol) bei 80 °C durchgeführt. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Mittels C/N-Verhältnis. d) Isolierte Produkte. e) CHCl₃-Lösung. f) mit Zugabe von 30 mol-% Wasser.

Vergleich zu GEL erhalten. Ein Grund für dieses Verhalten ist die größere sterische Ausdehnung. Der zweite Saccharidring des Disaccharidderivates sorgt bedingt für einen eingeeengten Zugang des Radikals.

In dem Copolymer mit Butylvinylether wurde laut Elementaranalyse 50 mol-% LL eingebaut. Da die beiden Monomere wenig Tendenz zur Homopolymerisation haben, wird ein solches hoch-alternierendes Copolymer erwartet. Mit allen anderen Comonomeren wurden Copolymere mit weniger LL-Anteil erhalten. Bei der Copolymerisation mit VPy wurden trotz Zugabe von 30 mol-% Wasser nur geringe Ausbeuten erzielt. Alle Copolymere sind weiß-gelbliche Feststoffe, gut lösbar in Chloroform.

Die Struktur wurde mittels NMR- und FT-IR-Spektroskopie analysiert. In Abb. 3.31 ist als Beispiel das FT-IR Spektrum des Copolymeren Poly[(LL)-co-(BVE)] gezeigt. Das Spektrum des Copolymeren zeigt im Vergleich mit dem des Monomeren keine Banden für die Doppelbindung bei 1653-1617 cm^{-1} für BVE und 1670 cm^{-1} für LL. Typische Banden der beiden Monomereinheiten sind zu beobachten. Die Banden des LL sind ausgeprägter als bei BVE, wobei nur die breite Bande bei 2800-3000 cm^{-1} im Copolymer zu erkennen ist. Die anderen Banden des BVE sind von den Banden des LL überlagert.

Mit Vinylaurat als Comonomer wurden eine Reihe von Polymeren hergestellt. Die gewählten Bedingungen waren 80 °C, 6 mol/L in Toluol und 2 mol-% BOP. Die Daten sind in der Tabelle 3.23 zusammengefasst.

Tabelle 3.23: Polymerisationsbedingungen und Resultate von Copolymerisation des LL mit VL_a

Copol. ^a	Einsatz [mol-%] LL : VL _a	Zusammensetzung LL : VL _a [mol-%]		Ausb. ^c [wt-%]	$\overline{M}_w^{d)}$ [g/mol]	Tg ^{e)} °C
		Element ^b	NMR			
J6	10 : 90	6,8 : 93,2	7,2 : 92,8	48	39 750	17
J7	20 : 80	15,8 : 84,2	13,8 : 86,4	16	36 390	20
J8	40 : 60	23,5 : 76,5	23 : 77	10	21 780	59
J9	50 : 50	25,0 : 75,0	23,5 : 76,5	11	34 170	61
J10	60 : 40	21,7 : 78,3	20,3 : 79,7	18	39 470	—

a) Die Copolymerisation wurde in Toluol mit 2 mol-% BOP bei 80 °C durchgeführt. Die Gesamtmonomerkonzentration betrug 6 mol/L_{LM}. b) Mittels Kohlenstoffbilanz. c) Isolierte Produkte. d) CHCl₃-Lösung e) Zweite Heizkurve, 10 °C / min.

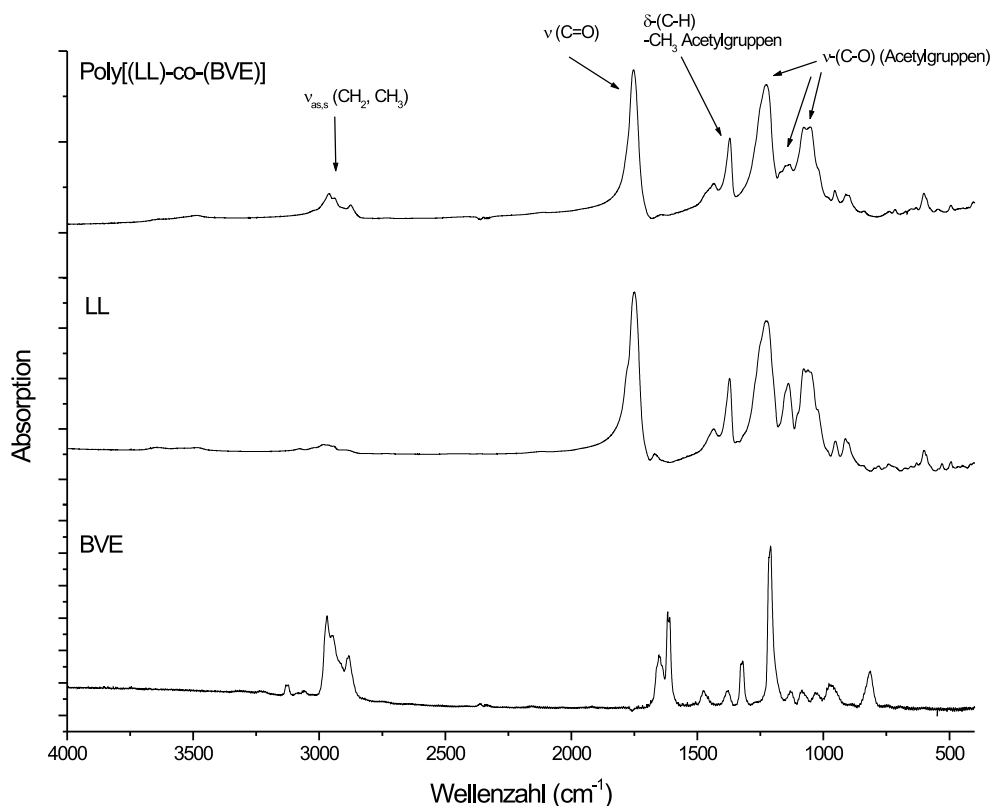


Abbildung 3.31: Vergleich der FT-IR-Spektren der Monomere mit dem Spektrum des J3

Die Zusammensetzung der Copolymeren des LL wurden mittels Kohlenstoffbilanz mit Elementaranalyse und durch integrieren und auswerten der Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen gut überein. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte haben die gleiche Größenordnung wie bei denen der in Lösung hergestellten Copolymeren des GEL. Eine Copolymerisation in Substanz sollte das Molekulargewicht erhöhen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Copolymer J1 liegt zwar mit 79 290 g/mol gegenüber den Copolymeren J6-J10 höher, aber die Größenordnung hat sich nicht verändert. Dieses Ergebnis kann man mit degradative Übertragung zu den Monomeren erklären.

Die NMR-Spektren sind wie bei den Polymeren des GEL von den Signalen des VLa stark geprägt und alle Signale des LL sind von Signalen des VLa überlagert. Dieses Verhalten erschwert die quantitative Analyse der Spektren und bedingt eine gewisse Ungenauigkeit in der Berechnung der Zusammensetzung.

Die Tg Werte für die Copolymeren mit VLa sind im Vergleich zu den Werten für die Reihe der

Copolymeren des GEL mit VLa größer, aber die Umwandlungen sind ebenfalls schnell und in einigen Fällen schwer zu beobachten. Größere Werte für LL-Copolymere im Vergleich mit GEL-Copolymere waren zu erwarten, da die Moleküle des LL größere sterische Ausdehnung haben und mehr Steifigkeit in die Hauptkette bringen. Abbildung 3.32 zeigt die Abhängigkeit der Glastemperatur T_g vom Gehalt an Saccharideinheiten im Copolymer. Das Polymer J6 zeigt ähnlich wie die Terpolymere des GEL T1 und T2 einen Peak vor der Glasumwandlung. Der Peak wird einer Feststoff-Feststoff-Umwandlung aufgrund der Anwesenheit der Seitenkette des Vinylesterrests zugeschrieben. Die Abwesenheit solcher Peaks in den DSC-Diagrammen der folgenden Polymere unterstützt diese Erklärung. Der zunehmende Anteil des steifen Saccharidrings in der Hauptkette stört die Anordnung der Seitenketten um die Hauptkette. Der T_g -Wert für J7 weicht von der linearen Abhängigkeit vom Saccharidgehalt ab. Da das Polymer bei Raumtemperatur gelagert wurde, also in einem Temperaturbereich nahe des T_g -Wertes, kann im Laufe der Zeit eine Senkung des T_g -Wertes aufgetreten sein.

Die spezifische optische Drehung wurde bei Raumtemperatur in Chloroform gemessen. Die Werte sind wie beim GEL positiv und nehmen mit steigendem LL-Gehalt im Copolymer zu. Die spezifischen optischen Drehungen sind kleiner als die Drehungen der Copolymere des GEL mit VLa bei vergleichbaren Saccharideinbau. Die Abhängigkeit der spezifischen

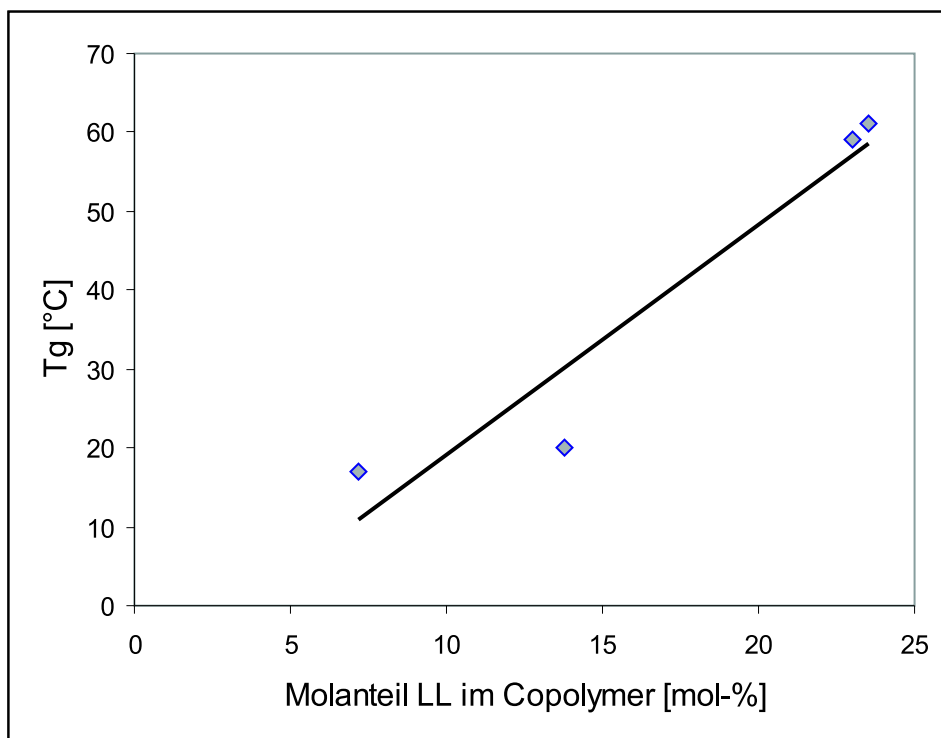


Abbildung 3.32: Abhängigkeit des T_g -Werte der Copolymere J6-J9 vom LL-Anteil

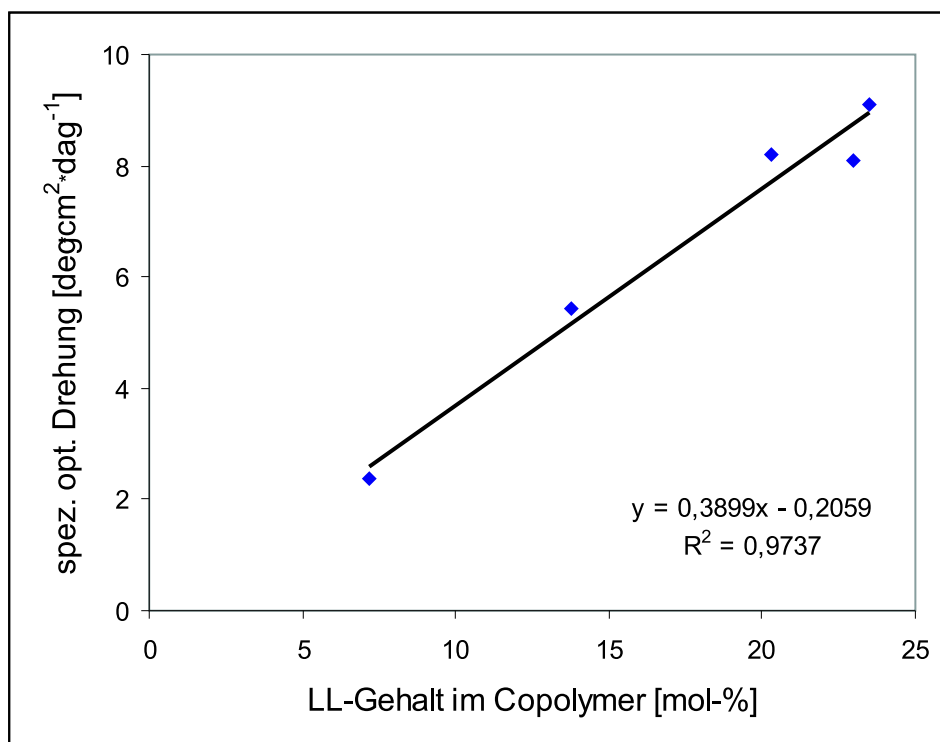


Abbildung 3.33: Die Anhängigkeit der spezifischen optischen Drehung vom Molanteil des Saccharidbausteins LL

Drehung vom LL-Anteil ist linear und weist auf eine vergleichbare Konformation des Saccharidbausteins in allen Copolymeren hin (Abb. 3.33).

Die Copolymerisationsparameter wurden berechnet. Die Ergebnisse sind aber wegen der Schwierigkeiten bei der Synthese nur begrenzt zuverlässig. Die r -Parameter wurden mit Hilfe der Fineman-Ross und Kelen-Tüdös Gleichungen ermittelt (Tabelle 3.24). Wie beim GEL kommt es zu einem formal negativen Wert des r_{LL} , der im Rahmen der Messgenauigkeit als null angesehen wird. Der r -Wert des Vinylaurat ist größer als 1. Daraus folgt, dass das Radikal des LL fast ausschließlich mit dem Monomer VL_a reagiert. LL bevorzugt das Kreuzwachstum während das VL_a das Homowachstum vorzieht. In der Polymerkette werden sich mehr Vinylesterbausteine einbauen und die Saccharidbausteine werden nur von Vinylesterresten umgeben sein.

Die Abb. 3.34 stellt das Copolymerisationsdiagramm dar. Wie erwartet, ist im Copolymerisationsdiagramm eine Kurve ohne Schnittpunkt mit der azeotropen Diagonale erhalten. Bei den Reaktionen wird bei höheren Umsätzen das Vinylaurat schnell verbraucht, während das LL langsamer addiert wird. Da LL wie GEL keine Homopolymere bildet, gibt es keine

Tabelle 3.24: Unterschiedlich ermittelte Copolymerisationsparameter des LL und VLa, sowie Q-, e-Werte des LL

Linearisierte Copolymerisationsgleichung	r_{LL}	r_{VLa}	Q_{LL}	e_{LL}
Fineman-Ross ^{a)}	-0,31	1,21	0,002 ^{b)} 0,003 ^{c)}	2,05 ^{b)} 1,56 ^{c)}
Kelen-Tüdös	-0,32	1,22	0,002 ^{b)} 0,003 ^{c)}	2,05 ^{b)} 1,56 ^{c)}

a) Gemittelte Werte aus Gleichungen 2.9 und 2.10. b) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,001$. c) Wert berechnet mit $r_{GEL} = 0,01$.

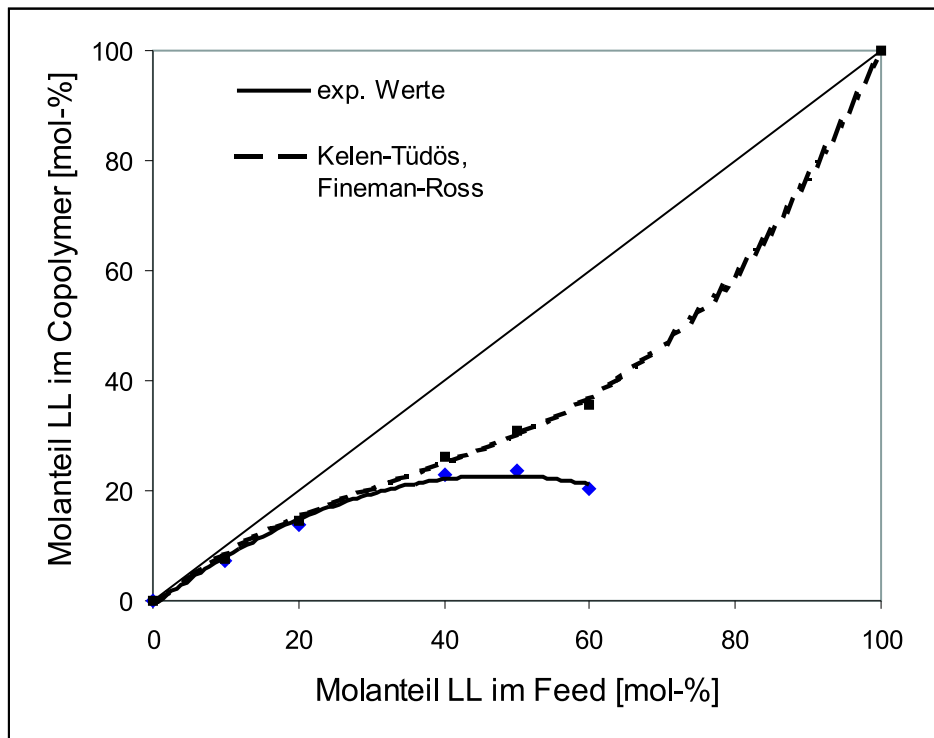


Abbildung 3.34: Copolymerisationsdiagramm des LL / VLa System. Die Kurve für erhaltene r -Werte wurde mit Hilfe der Gleichung 2.8 berechnet.

Gefahr, dass neben dem Copolymer auch das Homopolymer entsteht.

Die Q- und e-Werte des LL wurden über die Gleichungen 2.16 und 2.17 nach der Methode von Alfrey und Price berechnet, wobei entsprechende Werte des Vinyl Laurat ($Q = 0,011$ und $e = -0,54$) aus der Literatur [80] genommen wurden. Da diese Gleichungen nur für r -Werte

größer als null anwendbar sind, wurde r_{LL} als 0,001 und als 0,01 genommen. Die berechneten Werte für GEL sind in der Tabelle 3.24 angegeben. Der Q-Wert des GEL besagt, dass es sich bei dem Zuckermonomer um eine Verbindung handelt, die schwache Reaktivität besitzt. Ähnlich wie bei Monomer GEL, weist der positive e-Wert darauf hin, dass es sich bei dem Radikal um eine starke Elektronakzeptorverbindung handelt. Die erhaltenen Werte für LL sind in dem gleichen Bereich wie die Werte für GEL.

3.9 Untersuchung der klebenden Eigenschaften der GEL-Copolymeren

Ein Industriepartner zeigte Interesse an Klebe- und Bindemitteln, die ganz oder weitestgehend auf der Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt sein sollten. Dies ist ein Hintergrund für die Bemühungen, copolymere auf Zucker- und Fettsäurebasis herzustellen, die solche Eigenschaften aufweisen. Wichtig war es daher, auch Bedingungen für Umsetzung ohne Lösungsmittel und mit hoher Ausbeuten zu ermitteln. Schließlich sollten grundlegende einfache Messungen durchgeführt werden, die Aspekte des Klebevorgangs bzw. entsprechender Eigenschaften analysierten.

Die Untersuchung der klebenden Eigenschaften wurde unter mehreren Aspekten durchgeführt. Es wurden Oberflächenspannung, Klebkraft und Querkzugfestigkeit gemessen. Darüber hinaus wurde die Filmbildung aus Polymerlösung untersucht.

Tabelle 3.25: Klebkraft der Polymere Poly[(GEL)-co-(VL_a)]

Polymer	GEL Anteil [mol-%]	Klebkraft [mN]	Maximale Klebkraft [mN]
PVL _a	0	7,8	—
D7	2,6	112	154
D8	9,5	141,1	>165
D9	12,3	20,5	100,5
D9 ^b	12,3	38,4	>146
D10	18,4	15,7	80,5
D11	20	0	108,3

a) Proben: 5 μ L von ~ 33 wt-% CHCl_3 -Lösung, bei dem Copolymer D7: 0,0046 g getrocknetes Polymer. b) Probe einer Lösung in Ethylacetat, 33 wt-%.

Die Eigenschaften der Filme (nicht normiert), die aus Copolymerlösungen des GEL gewonnen wurden, wurden beobachtet. Als generelle Tendenz wurde die Zunahme der Sprödigkeit der Filme mit zunehmenden GEL-Anteil im Copolymer festgestellt. Die Copolymere mit Vinylbutyrat und Vinylstearat bilden spröde Filme, während aus den Lösungen der Copolymere mit Vinyl Laurat und Vinyldecanoat klebrige Filme erhalten wurden. Die Klebrigkeit nimmt somit schnell mit zunehmenden Saccharidanteil im Copolymer ab.

Die Klebkraftmessungen wurden mit Hilfe eines von Massoud und Bauer beschriebenen Messgeräts (erwähnt in 2.3.10) gemessen. Die Proben wurden als Lösung in CHCl_3 aufgetragen. Die Lösungen wurden konzentriert (~ 33 wt-%), um das Fließen der Probe während der Messung zu verhindern. Eine Klebkraft-Zeit-Kurve hat normalerweise einen Verlauf, der durch ein Maximum (maximale Klebkraft) geht. Jedoch ist die Konzentration zum Zeitpunkt der maximalen Klebkraft nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde die Messung der konstanten Klebkraft nach dem Trocknen bevorzugt (Tabelle 3.25). Die Proben der Polymere mit wenig Zuckereinbau, bis 12,3 %, zeigen einen schlecht reproduzierbaren Verlauf wegen Fadenbildung zwischen Unter- und Oberstempel. Eine Auswertung wurde aus diesem Grund erschwert. Die Proben mit zunehmendem Anteil an GEL in der Hauptkette zeigen nach einem intensiv ausgeprägten maximalen Peak in der Klebkraft-Zeit-Kurve eine schnelle Abnahme der Klebkraft.

Die Oberflächenspannung eines Polymeren beeinflusst sein Verhalten bei Verklebung und seine Tendenz, ein Substrat zu benetzen. Um zu ermitteln, ob diese Eigenschaft vom GEL-Anteil im Copolymer abhängig ist, wurde die Oberflächenspannung einiger Proben in Chloroform-Lösung gemessen. Die Tabelle 3.26 enthält die Ergebnisse der Messungen. Es wurde mit der Methode "Pendant-Drop" gemessen mit Luft als umgebendem Medium. Diese Methode ist für leicht flüchtige organische Lösungsmittel geeignet aufgrund der Schnelligkeit,

Tabelle 3.26: Oberflächenspannung, σ , einiger Copolymere des GEL mit VLa und VSt

Polymer	GEL Anteil [mol-%]		σ^a [mN/m]	Polymer	GEL Anteil [mol-%]		σ^a [mN/m]
	Element	NMR			Element	NMR	
D8	10,4	9,5	27,67	E7	16,0	12,2	26,9
D9	11,8	12,3	27,51	E8	16,8	12,2	27,76
D10	23,4	18,4	27,63	E9	16,9	12,7	27,53
D11	24,4	20	27,38				

a) CHCl_3 -Lösung beim Raumtemperatur.

mit der eine Messung durchgeführt werden kann. Die Daten der Tabelle 3.26 zeigen eine unregelmäßige und geringe Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zusammensetzung des Copolymeren.

Um weitergehende Aussagen über die Klebeeigenschaften der Copolymeren des GEL zu erhalten, wurde ein Copolymer mit Vinylaurat mit einem Prüfgerät Zwick 1474 getestet. Die Querkzugfestigkeit wurde gemessen. Unter Querkzugfestigkeit versteht man die Zugfestigkeit quer zur Flächenausdehnung bei Verbundkonstruktionen, wie z.B. laminierten Platten, Kunststoffteilen aus ci-TSG und Mehrkomponenten-Spritzgussteilen [105]. Als Füge­teile wurden Aluminium- und Holzplatten mit 50 x 50 mm² Fläche verwendet. Das Copolymer wurde aus einer Mischung GEL-VLa 20:80 mol-% bei 70 °C in Substanz mit 1 mol-% AIBN und 1 mol-% BOP als Initiatoren hergestellt. Wegen zu großer Viskosität des Copolymeres konnte es nur als Lösung in Ethylacetat (50 wt-%) auf die Füge­teile aufgetragen werden. Sein Verhalten beim Testen wurde mit dem kommerziell erhältlichen Haftklebstoff Jowaterm[®] verglichen. Um den Vergleich zu erleichtern, wurde auch der Haftklebstoff als Lösung in Ethylacetat (50 wt-%) aufgetragen. Fünf Verklebungen von jedem Klebstoff auf jedem Substrat wurden gemessen. In Tabelle 3.27 sind die gemittelten Daten aus den Versuchen eingetragen.

Die Ergebnisse zeigen ein vergleichbares Verhalten der Testprobe mit dem gewählten Standard bei den Holzverklebungen. Beide zeigen eine schwach ausgeprägte Fähigkeit, die Platten zusammen zu halten. Eine Erklärung dafür ist die Porosität des Substrats. Die Lösungen dringen in die Poren ein, statt auf der Fläche zu verbleiben. Die Verklebungen zeigen sowohl Adhäsions- als auch Kohäsionsbruch (Versagen einer Klebung an der Grenzfläche zwischen Füge­teil und Klebstoff bzw. in der Klebstoffschicht).

Tabelle 3.27: Querkzugfestigkeit eines Copolymer Poly[(GEL)-co-(VLa)] im Vergleich mit dem Haftklebstoff Jowaterm[®]

Platte	Klebstoff	offene Zeit	Menge	F [N / mm ²] ^{a)}
Holz (Buche)	GEL-co-VLa	1 min	200 g / m ²	0,04
	Jowatherm [®]	1 min		0,08
Aluminium	GEL-co-VLa	2 min	100 g / m ²	1,32
	Jowaterm [®]	5 min		0,45

a) Wert aus Messungen von fünf Verklebungen, bei Poly[(GEL)-co-(VLa)] auf Aluminium aus vier Messungen (eine Verklebung versagte frühzeitig und wurde ausgeschlossen)

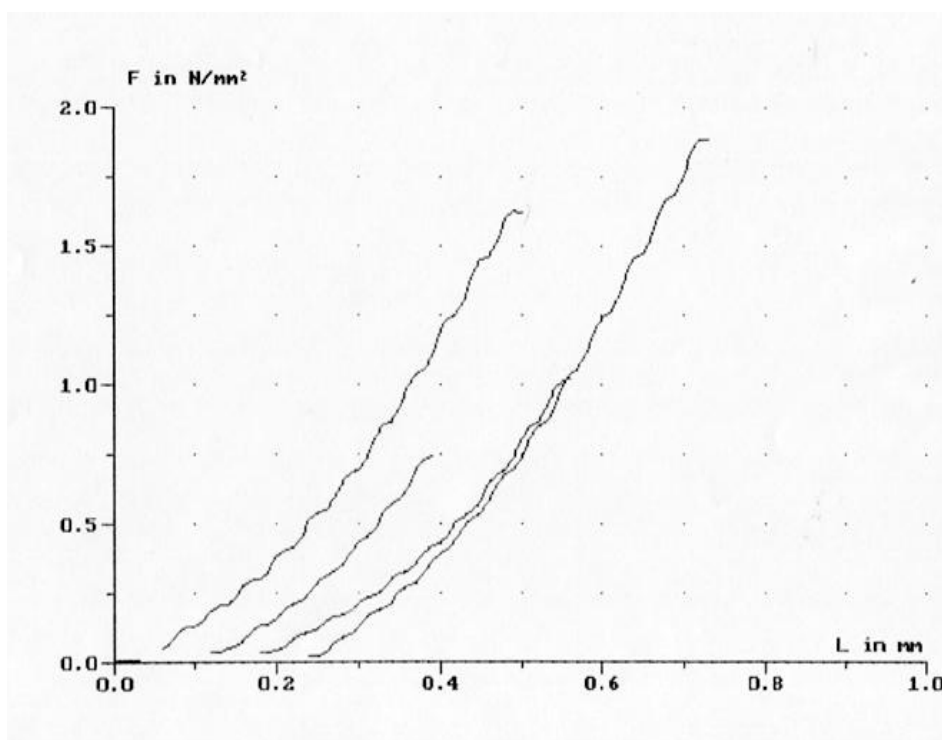


Abbildung 3.35: *Querzugsfestigkeit der Proben Poly[(GEL)-co-(VLa)] auf Aluminiumfügeteilen*

Auf Aluminiumplatten zeigen dagegen beide Lösungen eine bessere Querzugfestigkeit. Die Abb. 3.35 zeigt die Messkurven für die mit dem Copolymer des GEL verklebten Aluminiumplatten.

Es wurde eine Sichtprüfung der Platten nach dem Messen unternommen. Ein Beispiel für das Aussehen der Aluminiumplatte ist in Abb. 3.36 gezeigt. Für die Aluminiumplatte folgt daraus ein Kohäsionsversagen der Verklebung.

Die Probe aus dem Polymer des GEL zeigte auch nach der Messung nennenswerte Klebrigkeit. Aus diesem Grund wurde eines der Verklebungplattenpaare nochmals zusammengefügt und erneut gemessen, allerdings ohne die Platten ein weiteres Mal zusammen zu pressen. Für dieses zweite Mal wurde eine Querzugfestigkeit $0,35 \text{ N / mm}^2$ gemessen.

Aus den Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Lösungen auf Basis der Copolymere von GEL mit VLa eignen sich besser für die Verklebung glatter als für die poröser Oberflächen.
- Um bessere Klebeeigenschaften zu erzielen, könnte eine größere Polydispersität und niedrigere Viskosität des Copolymers, die eine Auftragung ohne Verwendung eines Lösungsmittel

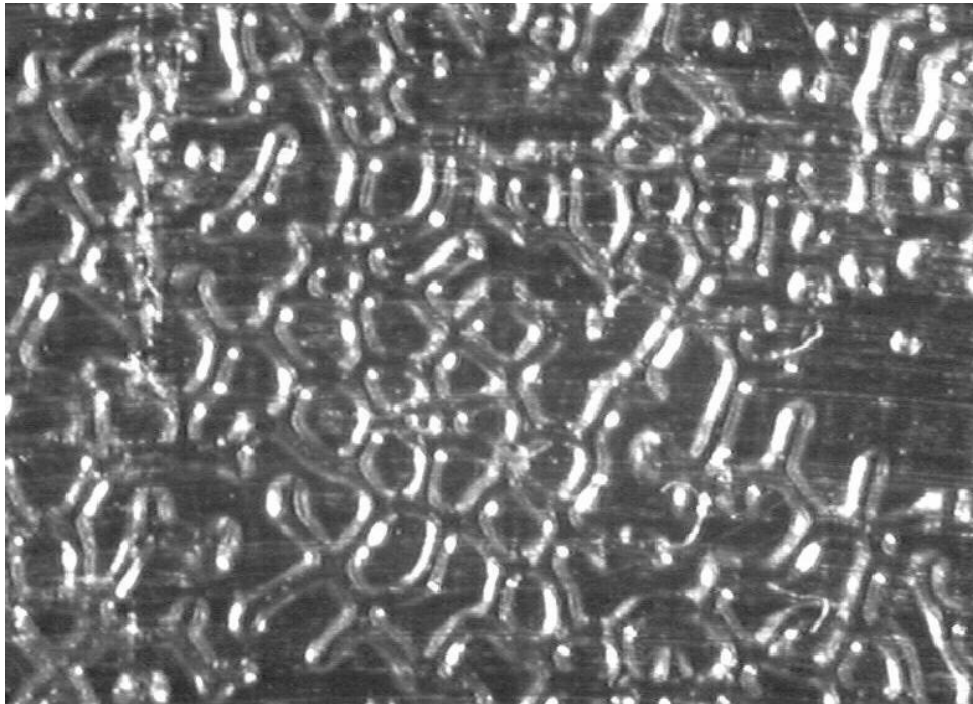


Abbildung 3.36: *Aussehen einer Aluminiumplatte nach der Messung*

erleichtern würde, vorteilhaft sein.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten zweier ungesättigter Sacchariderivate auf der Basis von Glucono- δ -lacton und Lactobiono- δ -lacton als Monomere in radikalischer Copolymerisation untersucht. Ziel war die Herstellung neuartiger Copolymere basierend auf nachwachsenden Rohstoffen und die Klärung der Fragen, welche Comonomere mit hydrophoben Seitenketten unterschiedlicher Länge einsetzbar sind, welche Eigenschaften sie aufweisen und ob sie als Klebstoffe geeignet sind.

Die Darstellung des Glucono- δ -lacton-Derivats GEL und des Lactobiono- δ -lacton-Derivats LL wurde nach Literaturvorschriften durchgeführt. Um die Reinheit des GEL festzustellen, wurden die Präparate mit verschiedenen GC-Methoden untersucht. Die Anwesenheit von zwei Nebenprodukten in kleinen Mengen konnte so nachgewiesen werden. Mit Hilfe des GC-MS-CI erwiesen sich die zwei Verbindungen als Isomere des GEL und als total acetylierte Form des Glucono- δ -lacton. Wichtig für eine spätere technische Anwendung ist die Möglichkeit, die Synthese auf den präparativen und halbertechnischen Maßstab zu übertragen. Das scale up der Synthese des GEL wurde bis zum Einsatz von 2 kg Glucono- δ -lacton mühelos durchgeführt.

In Rahmen eines Projekt mit einem Industriepartner wurde das Vermögen des Saccharidmonomeren GEL, mit Itaconsäurederivate und mit Vinylestern zu copolymerisieren, untersucht. Das Motiv war, Polymere auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen zu synthetisieren. Diese sollten hinsichtlich ihrer Eignung als Bindemittel und Klebstoffe getestet werden.

Die Itaconsäurederivate sind als Elektronen-Akzeptorverbindungen einzuordnen, genau wie GEL. Aus diesem Grund zeigen die Monomere auf Itaconsäurebasis nur eine geringe Neigung, mit GEL zu copolymerisieren. Es wurden fast ausschließlich Homopolymere der Itaconsäurederivate oder Copolymere mit wenig Zuckereinbau erhalten.

Tabelle 4.1: Unterschiedlich ermittelte Copolymerisationsparameter des GEL und der Vinylester, sowie Q- und e-Werte des GEL

System	Method	r_{GEL}	r_{M_2}	Q_{GEL}	e_{GEL}
GEL / VBu	Fineman-Ross ^{a)}	0,07	0,43	0,010	0,99
	Kelen-Tüdös	0,03	0,40	0,009	1,25
	Tidwell-Mortimer	0,05	0,41	0,010	1,08
GEL / VLa	Fineman-Ross ^{a)}	0 (-0,58) ^{c)}	0,86	0,004	1,64
	Kelen-Tüdös	0 (-0,48) ^{c)}	0,84	0,004	1,65
	Tidwell-Mortimer o.N.	0 (-0,20) ^{c)}	1,36	0,003	1,53
	Tidwell-Mortimer m.N.	0	2,02	0,002	1,44
GEL / VSt	Fineman-Ross ^{a)}	0 (-0,51) ^{c)}	0,69	0,007	1,26
	Kelen-Tüdös	0 (-0,45) ^{c)}	0,62	0,008	1,28
	Tidwell-Mortimer o.N.	0 (-0,26) ^{c)}	0,90	0,006	1,20
	Tidwell-Mortimer m.N.	0	1,51	0,004	1,08

a) Gemittelte Werte aus den Gleichungen 2.9 und 2.10. b) Tidwell-Mortimer o.N. = Tidwell-Mortimer Methode ohne Nebenbedingung $r \geq 0$; Tidwell-Mortimer m.N. = Tidwell-Mortimer Methode mit Nebenbedingung $r \geq 0$. c) Berechnete Werte aus experimentellen Data.

Dagegen erwies sich die Copolymerisation des GEL mit verschiedenen Vinylestern erfolgreich. Die Klasse der Vinylester wurde aus mehreren Gründen gewählt. Die Monomere sind Elektronen-Donorverbindungen, was eine Copolymerisation mit GEL erwarten lässt. Aus der Klasse der Vinylester wurden Vinylbutyrat (VBu), Vinyldecanoat (VDe), Vinyl Laurat (VLa) und Vinylstearat (VSt) als Comonomere eingesetzt. Die letzte drei Vinylester sind Derivate von Fettsäuren, die als nachwachsende Rohstoffe anzusehen sind. Ein weiteres Motiv war, dass die Polymeren der Vinylester in der Industrie für Herstellung von Klebstoffen eingeführt sind. Gänzlich neu ist dabei die Kombination mit Zuckerbausteinen.

Zur Ermittlung der Reaktivität, Polarität und der sterischen Einflüsse des GEL wurden bei den Systemen GEL / VBu, GEL / VLa und GEL / VSt die Copolymerisationsparameter bestimmt. Dafür wurden Copolymere mit verschiedenen Zusammensetzungen für jedes System hergestellt. Die Copolymerisationsparameter wurden mit Hilfe der Fineman-Ross- und Kelen-Tüdös-Gleichungen sowie mit Hilfe einer nicht-lineare Methode nach kleinsten Fehler-Quadraten (Tidwell-Mortimer) bestimmt. Die Tabelle 4.1 zeigt ein Vergleich der Ergebnisse. Für alle untersuchten Systeme wurden r_{GEL} -Werte annähernd null erhalten. Das bedeutet, dass GEL das Kreuzwachstum, bzw. den alternierenden Einbau der Monomeren im Polymer

bevorzugt. In Vergleich dazu zeigen die Vinylester eine größere Tendenz zur Addition des eigenen Monomers an eine wachsende Kette. Während die Q - und e -Werte der Vinylester in der Reihe:



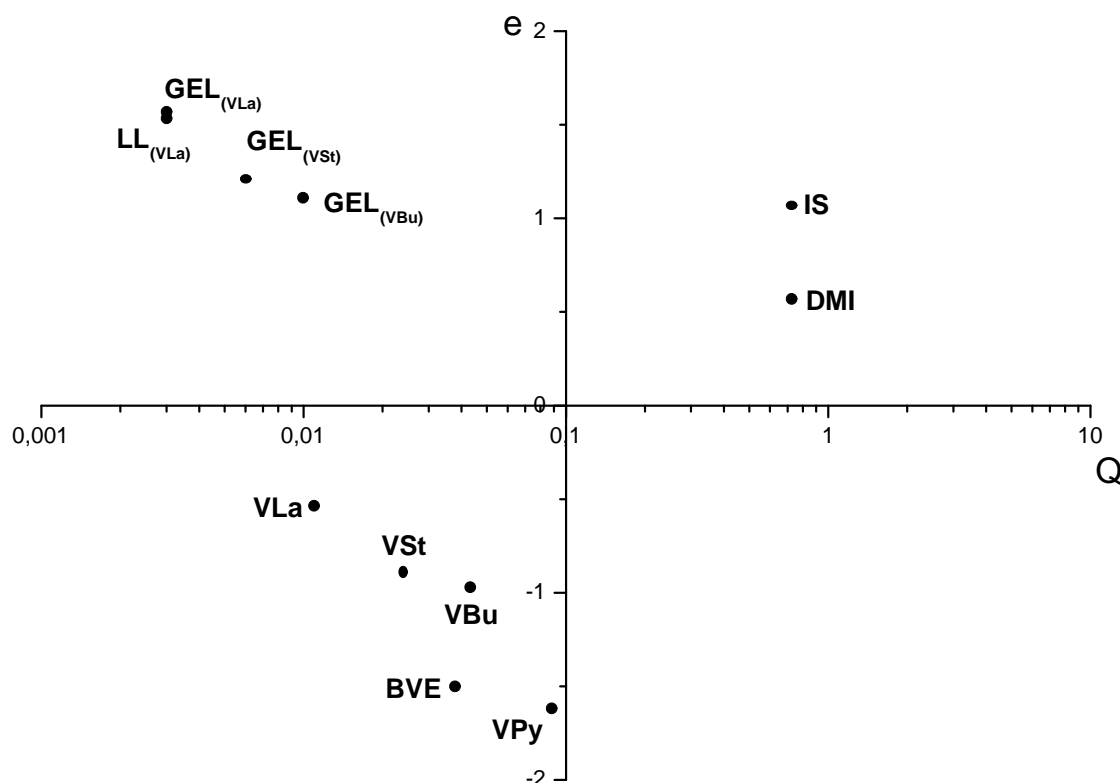
abnehmen, nehmen die r -Parameter in der folgenden Reihe ab:



Die Variation des r -Parameters für die Vinylester ist als ein Ergebnis der korrelierten Einflüsse der Reaktivität, Polarität und der sterischen Effekte der Vinylester zu betrachten. Es wurde erwartet, dass, je größer die Polarität des Comonomeren ist, desto ausgeprägter die Tendenz zum Alternieren der Comonomereinheiten in dem Copolymer sei. Allerdings scheint es, dass die sterische Ausdehnung des Vinylstearats die Möglichkeit des Zugangs des GEL zur Makroradikalkette stark verringert. Dagegen ermöglichen die kleinen Moleküle des Vinylbutyrats ein leichteres Alternieren der Comonomeren in der Kette des Polymeren. Vergleicht man das Verhalten dieser Comonomere mit denen von Vinylpyrrolidon [15], ergibt sich die Bedeutung der Polarität des Comonomeren in der Copolymerisation mit GEL. N-Vinylpyrrolidon besitzt mit $Q = 0,088$ und $e = -1,62$ eine größere Reaktivität und Polarität als die Vinylester. Die Copolymere des GEL mit Vinylpyrrolidon zeigen einen im Vergleich erhöhten Einbau der Saccharideinheiten und ein strengeres Alternieren der GEL-Bausteine mit dem Vinylpyrrolidon. Ein stärkerer Einbau des Zuckermonomeren wurde auch in Copolymeren mit Vinylbutylether beobachtet, das mit $Q = 0,038$ und $e = -1,5$ eine ähnliche Reaktivität wie die anderer Vinylester, aber eine wesentlich größere Polarität aufweist. Abb. 4.1 zeigt die Einordnung des GEL und der Comonomeren in dem Q - e -Schema.

Der Zusammenhang der Struktur der Copolymeren mit ihrer Konstitution, Konfiguration und Konformation ist mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden. Alle Copolymeren des GEL weisen eine positive optische Drehung auf. Der Wert der spezifischen optischen Drehung nimmt für ein Copolymer-System linear mit dem Gehalt des optisch aktiven Saccharidbausteins zu. Diese Linearität ist ein Hinweis für eine gleichartige Konformation des GEL-Bausteins in den Copolymeren eines Systems. Beim Vergleich verschiedener Systeme zeigen sich ähnliche Werte für die Systeme GEL / VLa und GEL / VSt, während die Werte bei ähnlichem Saccharidgehalt für das System GEL / VBu größer sind. Eine Erklärung kann in der sterischen Ausdehnung des Comonomeren liegen, die auf die Konformation der Saccharideinheiten im Polymer einwirkt.

Die untersuchten Copolymeren zeigen auch unterschiedliche thermische Verhalten, abhängig von der Art des Vinylesters. Während für Vinyl Laurat und Vinylbutyrat Glasumwandlungen im DSC-Diagramm beobachtet wurden, zeigen die DSC-Diagramme der Copolymere des VSt

Abbildung 4.1: Q - und e -Schema [80]

Schmelzbereiche. Die Lage dieser Umwandlungen wird stark vom GEL-Gehalt beeinflusst. Die starre Struktur des Rings des GEL bewirkt eine Zunahme der Glasübergangstemperatur T_g mit der Zunahme des GEL-Gehalts im Polymer. Die Lage der T_g wird auch durch die Länge der Alkylkette des Vinylesters beeinflusst. So besitzen die Polymere des Vinyl Laurat eine tiefere T_g als die Copolymere des Vinylbutyrats bei ähnlicher Zusammensetzung. Die Variation der Schmelzpeakmaxima im Copolymer mit VSt ist weniger vom GEL-Gehalt abhängig. Dieses Verhalten weist auf eine Teilkristallinität der Seitenkette hin, die weniger von der starren Struktur der Saccharideinheiten in der Hauptkette beeinflusst wird. Der Einfluss des Zuckers macht sich in der Abnahme der Kristallinität mit der Zunahme des GEL-Gehalts bemerkbar.

Im Hinblick auf eine Anwendung der Polymerisate wurde ein Scale up der Polymersynthese GEL / Vinylester untersucht. Die Polymerisationen wurden in Substanz durchgeführt, um hohe Ausbeuten zu ermöglichen. Da sich bei großen Temperaturen das Saccharid zersetzen kann, wurden die Temperaturen der Reaktionen nicht höher als 80 °C gewählt. Das System

GEL / VDe erweist sich als ungünstig für eine Anwendung, da lediglich kleine Gehalte des Saccharidsbausteins in den Copolymeren und niedrige Ausbeuten erzielt wurden. Für die Systeme GEL / VBu, GEL / VLa, GEL / VSt wurde durchweg die Abhängigkeit der Ausbeute vom Saccharidgehalt im Ausgangsgemisch untersucht. Für alle Systeme wurde eine Abnahme der Ausbeute mit steigendem GEL-Gehalt im Reaktionsgemisch beobachtet.

Die Molmassen der Copolymere wurden mit Hilfe der Gelchromatographie gekoppelt mit Lichtstreuung (GPC-MALLS-Methode) gemessen. Die Copolymere, die in Lösung oder mit niedriger Ausbeute erhalten wurden, zeigen Molmassen um 10^4 - 10^5 . Eine Tendenz der Molmassen in einer solchen Reihe der Copolymere in Abhängigkeit von der Zusammensetzung war kaum festzustellen, da die Molmassen sich zu wenig unterscheiden. Für die Polymere, die in Substanz mit großer Ausbeute hergestellt wurden, wie z.B. in der Reihe von Copolymeren für Scale up-Versuche, zeigte sich eine Abnahme der Molmassen mit zunehmendem Gehalt des Saccharidderivats im Copolymer. Die Molmassen liegen hierbei zwischen 10^4 - 10^6 . Die Chromatogramme für Copolymere mit großem Molekulargewicht zeigen oft einen bimodalen Verlauf, der einen Abbruch der Copolymerisation sowohl durch Disproportionierung als auch durch Kombination andeutet.

Um besser den Einfluss der Länge des Alkylrests der Vinylestern zu erfassen, wurden auch Terpolymere des Systems GEL / VLa / VSt bei verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Die optischen Aktivitäten und die Ausbeuten ergaben eine geringe Abhängigkeit vom Verhältnis der Monomeren im Ausgangsgemisch. Dagegen sind die thermischen Eigenschaften vom Verhältnis der beiden Vinylester im Terpolymer abhängig. Das Terpolymer mit überwiegend VLa zeigt im Vergleich zu dem mit VSt eine Glasumwandlung, während das Terpolymer mit 60 mol-% VSt im Ausgangsgemisch im DSC-Diagramm einen Schmelzbereich hat, ähnlich wie die Copolymeren des VSt. Die DSC-Diagramme der Terpolymere mit gleichem mol-Anteil des Vinylesters im Ausgangsgemisch zeigen eine breite Feststoff-Feststoff-Umwandlung, die bei tieferen Temperaturen als der Schmelzbereich für das Terpolymer mit überwiegend VSt liegt.

Die tertiäre Konformation der GEL-Copolymeren in Lösung wurde für das System GEL / Butylvinylether (BVE) mit Hilfe der Auftragung der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung untersucht. Dafür wurden Copolymere mit 50 mol-% GEL im Ausgangsgemisch bei verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Initiator) hergestellt und ihr Molekulargewicht und ihr Staudinger-Index in Chloroform gemessen. Durch die Auftragung des $\log([\eta])$ gegen $\log(\overline{M}_w)$ wurde für den Exponenten ein a-Wert um 0,63 erhalten. Dieser Wert deutet auf ein Vorliegen der Copolymeren als partial durchgespülte Knäuel hin. Das GEL bringt weniger Starrheit in die Hauptkette als erwartet. Es wurde auch eine Modellierung im Sinne von "Molecular

Dynamics" mit der Methode AMBER (Program HyperChem 6) für ein Copolymer mit 20 Einheiten je Monomer im Vakuum durchgeführt (Kooperation mit AG Prof. Herges, Kiel). Das Ergebnis zeigt ebenfalls ein teilweise verknäueltes Molekül.

GEL copolymerisiert in Substanz und in Lösung problemlos. Das Copolymerisations-Vermögen in Emulsion wurde daher ebenfalls getestet. Da die Emulsion von vielen Faktoren kontrolliert ist, hat sich eine Copolymerisation des GEL mit Vinylestern als viel schwieriger erwiesen als die Polymerisation in Substanz und in Lösung. Die braune Farbe des wässrigen Systems deutet auf eine Zersetzung des GEL hin, abhängig von Reaktionszeit, Temperatur und pH-Wert des Systems.

Die Entschützung der Saccharidbausteine spielt eine bedeutende Rolle, um neuartige Polymere mit interessanten Eigenschaften zu erhalten. Im Fall der Copolymere des GEL mit Vinylestern werden durch die Hydrolyse nicht nur die Esterbindungen der Schutzgruppen, sondern auch die der Vinylestern gespalten. Die Bildung der Salze des Laurats und des Stearats konnte beobachtet werden. Für ein entschütztes Copolymer des GEL mit Vinylpyrrolidon wurde die Abhängigkeit seiner Struktur in wässriger Lösung mit dem pH-Wert untersucht. Der Saccharidbaustein kann verschiedene Strukturen als Salz, freie Säure und Lactonring, je nach pH-Wert, annehmen. Es wurden Copolymerlösungen mit unterschiedlichem pH-Wert angesetzt und getrocknet. Mittels FT-IR-Messung wurde für jede dieser Proben ein Gemisch dieser unterschiedlichen Strukturen festgestellt, deren Mischungs-Verhältnis vom pH-Wert abhängt. Ebenfalls variiert die spezifische optische Drehung mit dem pH-Wert und deutet auf verschiedene Strukturen der Saccharidbausteine im Copolymer hin.

Das Verhalten eines anderen Saccharidderivats in der Copolymerisation, und zwar das Lactobiono-En-Lacton (LL), wurde ebenfalls getestet. LL hat als Disaccharid-Derivat im Vergleich zu GEL eine größere sterische Ausdehnung, die die niedrigere Ausbeute und den niedrigeren Einbau des LL im Copolymer für verschiedene Systeme erklären kann. Für das System LL / VL_a wurden die Copolymerisationsparameter mit der Hilfe der Fineman-Ross- und Kelen-Tüdös-Methoden bestimmt. LL besitzt wie GEL einen r -Parameter von annähernd null, was keine Tendenz zur Homopolymerbildung des LL zeigt. Im Vergleich dazu bevorzugt VL_a mit einem r -Parameter größer als 1 die Addition von eigenen Monomeren an das Makroradikal. Die Eigenschaften der Polymere hängen von der größeren räumlichen Ausdehnung und Starrheit des LL im Vergleich zum GEL ab.

Die Copolymere des GEL wurden weiterhin hinsichtlich einer Anwendung als Klebstoffe untersucht. Dabei sind die Copolymeren mit VL_a und VDe bei Raumtemperatur klebrig. Die anderen Copolymere zeigen eine Klebrigkeit nur als Lösungen in organischen Lösungsmitteln. Die Copolymere mit VSt und VBu bilden leicht brüchige Filme. Die Filme aus

VLa-Copolymeren sind klebrig, die Klebrigkeit nimmt mit zunehmenden Saccharidgehalt im Copolymer ab. Diese Tendenz wurde auch mit Hilfe eines Klebkraftmessgeräts (Gerät nach Massoud und Bauer) bestätigt. Eine Copolymer des GEL mit VLa (20 mol-% GEL im Ausgangsgemisch) wurde im Vergleich mit einen kommerziellen Klebstoff (Jowatherm[®]) getestet. Dabei hat sich das Copolymer als Klebstoff für glatte Oberflächen als geeignet erwiesen.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmittel und Geräte

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig an einem Gerät des Typs Elemental Analyser 1106 der Firma Carlo Erba Instrumentazione mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt.

NMR-Spektren wurden beim NMR-Laboratorium der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen. Die NMR-Experimente wurden an einem Gerät Bruker AM-400 bei 400,1 MHz für ^1H -NMR-, bzw. 100,6 MHz für ^{13}C -NMR-Spektren mit 5 mm Probenröhrchen. Als internen Standards dienten $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und deuterierte Lösungsmittel. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit ^1H -Breitbandentkopplung und zusätzlich mit DEPT- Technik (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer BIO-RAD FTS-25 aufgenommen und mit der Software Win-IR bearbeitet. Die Proben wurden für Feststoffe als KBr-Presslinge gemessen. Im Fall der klebrigen Polymere und GEL wurden zuerst Lösungen in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel hergestellt und davon Filme auf KBr-Presslinge gewonnen.

Glasübergangstemperaturen (T_g) und Schmelzbereiche wurden durch "Dynamische Differenzkalorimetrie" mit ein Gerät des Typs DSC 12E der Firma Mettler Toledo gemessen. Es wurden Heizraten von 10 bzw. 20 °C / min verwendet. Die DSC-Plots wurden mit der Software TA89A-V4.0 durchgeführt. Der angeschlossene Kryostat der Firma Julabo ermöglichte Messungen im Bereich -30 bis 350 °C (obere Grenze des Meßgerätes).

Die Viskositäten der Polymere wurden an einem Kapillarviskosimeter Lauda-PVS 1 bei 25 °C gemessen und mit dem Programm PVS 2.26 ausgewertet. Für die Messungen wurden

Kapillaren des Typs Mikro-Ubbelohde 537 10 / I von Firma Schott verwendet.

Die optischen Drehwerte wurden mit dem Polarimeter "Sucromat" Digital Automatic Saccharidmeter der Firma Dr. Kernchen Elektronik Automation bei Raumtemperatur bestimmt.

Die Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) wurden an einer GPC-Anlage der Firma Shimadzu mit einem RI-Detektor RID-6A (Brechungsindexdetektor) gekoppelt an einem Mehrwinkelstreulicht-Detektor DAWN[®] DSP der Firma Wyatt Technology Corporation durchgeführt. Als Trennsäule wurden Säulen vom Typ Nucleogel GPC 500-5 der Firma Machery & Nagel verwendet. Das Innenleben der Säule besteht aus einer quervernetzten Polystyrol/Divinylbenzol-Matrix. Das Elutionsmittel war bei allen Messungen Chloroform "HPLC-Qualität". Die Anlage wurde mit einer Elutionsflußrate von 1 ml \times min⁻¹ bei einem Druck von 115 bis 125 bar und einer Temperatur von 25 °C betrieben. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm "ASTRA for Windows" der Firma Wyatt.

Gaschromatographische Untersuchungen der Monomere **1** wurden am Institut für Technische Chemie, Institut für Lebensmittelchemie und am Massenspektrometrie-Labor der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

1.GC – EI – MS

GC Gerät: Hewlett Packard 5890A

Säulen: 2m x 0,32 mm(fused Silika, deaktiviert, Phenomenex)

30m x 0,32 mm (ZB1, Phenomenex)

Trärgas: He

Gasgeschwindigkeit: 1,6 ml/min

Detektor: triple quadrupole mass spectrometer Finnigan TSQ 700

Injektortemperatur: 280 °C

Detektortemperatur: 280 °C

Splitverhältnis: 1:20

Einspritzmenge: 1 microL

Lösungsmittel: Aceton

Ofenprogramm: T_{Anfang}: 100 °C (3 min)

Aufheizrate: 10 °C/min

T_{End}: 330 °C (5 min)

2.GC – FID1

GC Gerät: GC 14-B der Firma Shimadzu

Vorsäule: 5m x 0,32 deaktivierte Vorsäule

Säule: 50m x 0,32 mm, Schichtdicke: 0,5 mm
(Crossbond-95%-dimethyl-5%-diphenylpolysiloxan)
Trärgas: N₂
Druck: 100 kPa
Detektor: FID
Injektortemperatur: 250 °C
Detektortemperatur: 250 °C
Splitverhältnis: ohne
Einspritzmenge: 3 microL
Lösungsmittel: Aceton
Ofenprogramm: T_{Anfang}: 60 °C (5min)
Aufheizrate: 10 °C/min
T_{End}: 250 °C (10 min)

3.GC – FID2

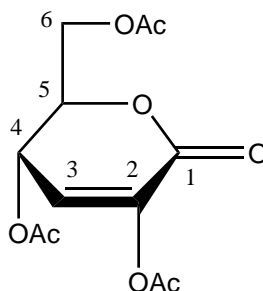
GC Gerät:
Säulen: 30 m Chrompak (CPSilSCB)
Trärgas: H₂
Druck: 80 Kpa
Detektor: FID
Lösungsmittel: CH₂Cl₂
Ofenprogramm: T_{Anfang}: 60 °C (1 min)
Aufheizrate: 20 °C/min bis auf 130 °C,
4 °C/min von 130 bis 290 °C
T_{End}: 290 °C (30 min)

Die Dialysen wurden mit Dialyseschläuchen (Spectra/Por[®]; Flat Width.: 45± 2 mm, Diameter: 29 mm, Vol/Length: 6.4 mL/cm, Length: 15 m/50 ft, Membrane MWCO 3500) der Firma Spectrum Laboratories, Inc durchgeführt.

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Riedel de Häen, Merck und Fluka bezogen. Sofern es das Experiment nicht erforderte, die Chemikalien destillativ zu reinigen oder zu trocknen, wurden sie sofort eingesetzt. Die Vinylestern wurden ohne weitere Reinigungsprozesse benutzt [86, 91, 106, 107]. Die Verbindung **5** wurde freundlicher Weise von Herrn Dr. B. Skeries bereitgestellt.

5.2 Monomersynthese

5.2.1 2,4,6-Tri-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, GEL (1)



30 g D-Glucono-1,5-lacton werden zu 240 mL trockenem Essigsäureanhydrid gegeben. Die Suspension wird mit Eis gekühlt und gerührt, während langsam 16 mL Triethylamin eingetropft werden. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Suspension mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird in Hochvakuum bei 50 °C eingeeengt. Dann wird der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die organische Phase wird noch einmal mit Wasser gewaschen, abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und auf Aktivkohle entfärbt. Am Ende wird das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche klare Sirup im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3): δ = 2,11; 2,14 (6 H, $-\text{CH}_3$ von 2 Acetylgruppen); 2,27 (3 H, $-\text{CH}_3$ Enol-Acetylgruppe); 4,32 (dd, 1 H, $J_{6,6'} = 12,3$, $J_{5,6} = 4,36$, H-6); 4,40 (dd, 1 H, $J_{6,6'} = 12,4$, $J_{5,6'} = 4,8$, H-6'); 4,80 (m, 1 H, H-5); 5,63 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 4,3$, $J_{4,5} = 5,7$, H-4); 6,45 (d, 1 H, $J_{3,4} = 4,2$, H-3).

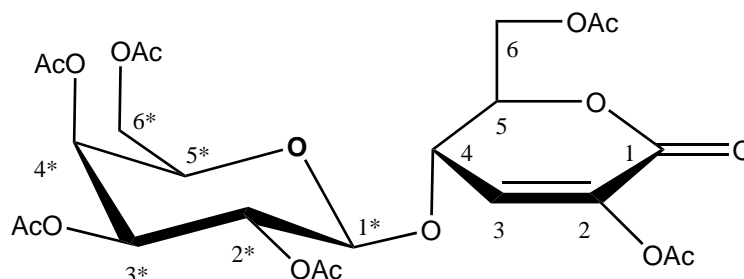
$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): δ = 20,06 ($-\text{CH}_3$ Enol-Acetylgruppe); 20,39, 20,45 ($-\text{CH}_3$ 2 Acetylgruppen); 61,92 (C-6); 64,02 (C-4); 77,76 (C-5); 126,24 (C-3); 139,34 (C-2); 157,12 (C-1); 168,04, 169,54, 170,22 ($-\text{COO}$ 3 Acetylgruppen).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3150-2900 (w, ν -(C-H)); 1748 (vs, ν -(C=O)); 1673 (w, ν -(C=C)); 1434 (w, δ -(C-H)); 1372 (m, δ -(C-H)), $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen); 1227 (s, ν -(C-O), δ -(C-H)); 1137 (m, ν -(C-O), OC-O-C), 1048 (m, ν -(C-O)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (286,24) Ber. C: 50,35 H: 4,93

Gef. C: 50,12 H: 5,17

5.2.2 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2,6-di-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton, LL (5)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1,98, 2,06, 2,08, 2,13, 2,17 (15 H, $-\text{CH}_3$ 5 Acetylgruppen); 2,26 (3 H, $-\text{CH}_3$ Enol-Acetylgruppe am C-2); 4,02 (m, 1 H, H-5*); 4,13 (dd, 1 H, $J_{6*,6*} = 11,3$ Hz $J_{5*,6*} = 6,0$ Hz, H-6*); 4,21 (dd, 1 H, $J_{6*,6*} = 11,3$ Hz $J_{5*,6*} = 7,2$ Hz, H-6*); 4,26 (dd, 1 H, $J_{6,6} = 12,5$ Hz $J_{5,6} = 4,5$ Hz, H-6); 4,37 (dd, 1 H, $J_{6,6} = 12,5$ Hz $J_{5,6} = 2,5$ Hz, H-6); 4,65 (ddd, 1 H, $J_{4,5} = 9,3$ Hz $J_{5,6} = 2,5$ Hz $J_{5,6} = 4,5$ Hz, H-5); 4,71 (d, 1 H, $J_{1*,2*} = 7,9$ Hz, H-1*); 4,74 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 2,4$ Hz $J_{4,5} = 9,3$ Hz, H-4); 5,05 (dd, 1 H, $J_{2*,3*} = 10,5$ Hz $J_{3*,4*} = 3,4$ Hz, H-3*); 5,21 (dd, 1 H, $J_{1*,2*} = 7,9$ Hz $J_{2*,3*} = 10,5$ Hz, H-2*); 5,40 (m, 1 H, H-4*); 6,69 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2,4$ Hz, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 20,07 ($-\text{CH}_3$ Enol-Acetylgruppe C-2); 20,29, 20,36, 20,39, 20,46, 20,60 ($-\text{CH}_3$ 5 Acetylgruppen); 61,17 (C-6*); 61,48 (C-6); 66,76 (C-4*); 68,36 (C-2*); 70,40 (C-3*); 71,00 (C-5*); 71,31 (C-4); 77,93 (C-5); 102,04 (C-1*); 131,49 (C-3); 136,71 (C-2); 157,59 (C-1); 168,08, 169,23, 169,79, 169,97, 170,18, 170,20 ($-\text{COO}$ 6 Acetylgruppen).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3100- 2900 (w, ν -(C-H)); 1749 (vs, ν -(C=O)); 1670 (w, ν -(C=C)); 1437 (w, δ -(C-H)); 1372 (m, δ -(C-H) $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen); 1227 (s, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1139 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1078, 1061, 1050 (m, ν -(C-O)).

Smp.: Sintert ab 62 °C und schmilzt letztendlich bei 71-75 °C [78].

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ (574,49) Ber. C: 50,18 H: 5,26.

Gef. C: 49,80 H: 5,32

5.3 Allgemeine Durchführungen der Polymerisation

5.3.1 Substanzpolymerisation

In einem Polymerisationsreaktor werden die abgewogenen Massen der Monomere und Initiatoren (AIBN, BOP, DTBP) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird entweder mit der "Einfrier-Auftau"-Methode und anschließend mit Stickstoff oder Argon begast oder durch längere Begasung mit Argon vom Sauerstoff befreit. Der Reaktor wird mit Teflonband abgedichtet und in ein auf die gewünschte Temperatur vorgeheiztes Temperierbad gestellt und über die vorgesehene Reaktionsdauer bei konstanter Temperatur gerührt. Nach abgelaufener Reaktionszeit wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und geöffnet. Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Lösungsmittel X aufgelöst. Die Lösung wird unter heftigen Rühren langsam in das zehn bis zwanzigfache Volumen des "Fällungsmittels" getropft. Das Polymer flockt dabei aus. Der Feststoff wird durch eine Glasfritte (Porengrösse 4 oder 5) abfiltriert oder im Falle der klebrigen Polymere dekantiert. Der Polymer wird wieder in Lösungsmittel X aufgenommen und die Prozedur wird wiederholt, bis keine Spuren der Monomere in der Dünnschichtchromatographie oder im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen sind.

5.3.2 Lösungspolymerisation

Prinzipiell wird die Methode der Substanzpolymerisation angewendet mit dem Unterschied, dass ein definiertes Volumen entgasten trockenen Lösungsmittels (Toluol) eingesetzt wird. Die restliche Aufreinigung erfolgt wie bei der Substanzpolymerisation.

5.3.3 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisationsversuche wurden im Batch-Verfahren durchgeführt. In einem mit Stickstoff gefüllten und auf 60 °C oder 70 °C temperierten Polymerisationsreaktor mit Rückflußkühler wurde entgastes bidestilliertes Wasser mit dem Emulgator gegeben. Ein Rest des Wassers wird dazu benötigt um den Initiator zu lösen, was die Zugabe erleichtert. Vor dem Einbringen in den Reaktor wurden die Monomeren vorsichtig unter Wärmezufuhr gemischt. Unter starken Rühren (500-700 U/min) wird das Monomergemisch mit einer Pipette oder Spritze in den Reaktor gegeben und 5 min dispergiert. Nach einer Viertelstunde, die für den Temperatureausgleich der Komponenten im Reaktor benötigt wird, wird der in Wasser gelöste Initiator zugeführt und damit die Reaktion gestartet.

5.4 Polymere des GEL

5.4.1 Einsatz, Aufreinigungsdaten, Ausbeute und Farbe der Copolymere

Tabelle 5.1: Daten der Polymere des GEL

Polymer	GEL Einsatz	Comonomer Einsatz	Ausbeute [g]	Lsm	Fällungs- mittel	Farbe des Polymer
A1	6,444g	DMI 3,568g	2,581	Aceton	iPr	weiß
A2	2,804g	IA 2,196g	0,842	Ethanol	DEE:PE	weiß
A3	2,299g	IA 2,701g	0,748	Ethanol	DEE:PE	weiß
A4	7,186g	IA 2,814g	0,416	Aceton	DEE:PE	weiß
A5	5,608g	IA 4,392g	1,077	Aceton	DEE:PE	weiß
B1	2,179g	VBu 7,821g	0,968	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B2	3,854g	VBu 6,146g	1,674	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B3	5,18g	VBu 4,82g	2,264	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B4	6,257g	VBu 3,747g	1,512	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B5	7,149g	VBu 2,851g	0,929	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B6	8,54g	VBu 1,46g	0,520	Toluol, EA	DEE:PE	gelblich
B7	3,858g	VBu 6,147g	8,168	EA	Hexan	gelblich
B8	5,18g	VBu 4,82g	6,855	EA	DEE:PE	gelblich
C1	2,657g	VDe 7,348g	2,047	EA	ME	gelblich
C2	3,822g	VDe 6,182g	1,183	EA	ME	gelblich
C3	5,734g	VDe 9,270g	1,833	EA	ME	gelblich
C4	4,9g	VDe 5,101g	1,208	EA	ME	gelblich
D1	0,616g	VLa 4,384g	0,974	CHCl ₃	Methanol	gelblich
D2	1,201g	VLa 3,800g	1,112	CHCl ₃	Methanol	gelblich
D3	1,758g	VLa 3,244g	0,725	CHCl ₃	Methanol	gelblich
D4	2,287g	VLa 2,715g	0,728	CHCl ₃	Methanol	gelblich
D5	2,792g	VLa 2,208g	0,564	CHCl ₃	Methanol	gelblich
D6	5,228g	VLa 1,774g	1,409	EA	Methanol	gelblich

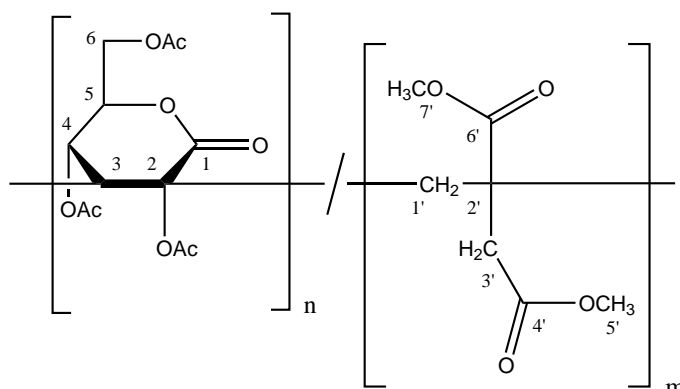
DMI = Dimethylitaconat; IA = Itaconsäureanhydrid; VBu = Vinylbutyrat; VDe = Vinyldecanoat; VLa = Vinyllaurat; VSt = Vinylstearat; BVE = Butylvinylether; iPr = iso-Propanol; DEE = Diethylether; PE = Petrolether; ME = Metoxiethanol; EA = Ethylacetat

Tabelle 5.2: Fortsetzung: Daten der Polymere des GEL

Polymer	GEL Einsatz	Comonomer Einsatz	Ausbeute [g]	Lsm	Fällungs- mittel	Farbe des Polymer
D7	0,624g	VLa 9,376g	—	—	ME	gelblich
D8	1,825g	VLa 8,175g	8,35	EA	ME	gelblich
D9	2,402g	VLa 7,598g	8,029	EA	ME, Ethanol	gelblich
D10	3,515g	VLa 6,485g	6,018	EA	ME, Ethanol	gelblich
D11	4,574g	VLa 5,426g	3,965	EA	ME, Ethanol	gelblich
D12	9,96g	VLa 30,39g	19,6	EA	ME, Ethanol	gelblich
E1	1,395g	VSt 13,607g	3,619	DEE	ME	weiß
E2	2,811g	VSt 12,189g	5,998	DEE	ME	weiß
E3	4,248g	VSt 10,752g	3,764	DEE	ME	weiß
E4	5,709g	VSt 9,291g	3,952	DEE	ME	weiß
E5	7,195g	VSt 7,805g	2,296	DEE	ME	weiß
E6	10,240g	VSt 4,762g	1,33	DEE	ME	weiß
E7	1,898g	VSt 8,135g	8,263	DEE	ME	weiß
E8	2,353g	VSt 7,651g	6,642	DEE	ME	weiß
E9	3,806g	VSt 6,194g	5,110	DEE	ME	weiß
E10	4,799g	VSt 5,204g	2,081	DEE	ME	weiß
T1	2,106g	VLa 3,407g	8,106	EA	ME	gelblich
		VSt 4,568g				
T2	1,053g	VLa 1,667g	3,814	EA	ME	gelblich
		VSt 2,283g				
T3	0,991g	VLa 0,785g	3,930	DEE	ME	weiß
		VSt 3,225g				
T4	1,122g	VLa 2,663g	3,540	EA	ME	gelblich
		VSt 1,217				
F1-F5	14,816g	BVE 5,184g	0,150-1,7	EA, Toluol	DEE:PE	gelb

DMI = Dimethylitaconat; IA = Itaconsäureanhydrid; VBu = Vinylbutyrat; VDe = Vinyldecanoat; VLa = Vinyllaurat; VSt = Vinylstearat; BVE = Butylvinylether; iPr = iso-Propanol; DEE = Diethylether; PE = Petrolether; ME = Metoxiethanol; EA = Ethylacetat

5.4.2 Poly[(GEL)-co-(Itaconsäuredimethylester)]



Wegen des geringen Saccharidgehaltes sind nur die Signale und Banden des Dimethylitaconatbaustein in den NMR-, bzw. FT-IR Spektren erkennbar.

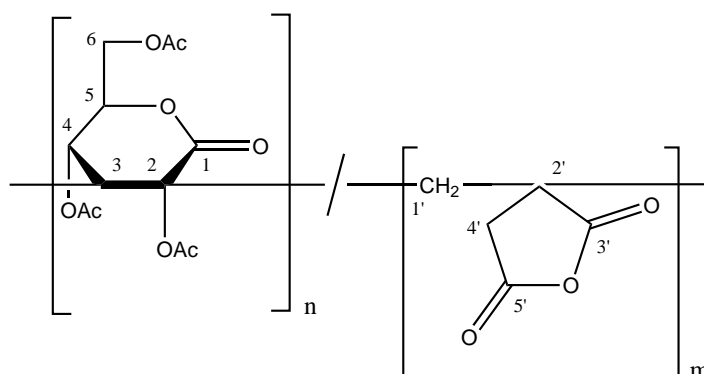
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,8-3,3$ (13 H, 9 H - CH_3 Acetylgruppen des GEL + 4 H Methylgruppen H-1', H-3'); 3,3-3,9 (6 H, H-5' + H-7').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 20-22$ (sehr schwach, 3 - CH_3 Acethylgruppen des GEL); 34-40 (C-3'); 43-45 (C-1'); 45-47 (C-2'); 50-53 (C-5' + C-7') 170-176 (C-4' + C-6').

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050- 2840 (m, ν -(C-H)); 1740 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen des GEL und Estergruppe des DMI); 1436 (s, δ -(C-H)); 1362 (m, δ -(C-H) - CH_3); 1228 (s, ν -(C-O) Estergruppen); 1198, 1173(s, ν -(C-O)).

Elementaranalyse: Gef. C: 53,02 H: 6,59

5.4.3 Poly[(GEL)-co-(Itaconsäureanhydrid)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 0,8-4,5$ (13 H, 9 H - CH_3 Acetylgruppen des GEL + 4 H Methylgruppen H-1', H-3') 4,5-8,2 (vermutlich H-4, H-5, H-6 + Endgruppenprotonen).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 20-22$ (sehr schwach, 3 - CH_3 Acetylgruppen des GEL); 30-55 (C-3', C-1', C-2'); 55-65 (C-6); 65-80 (C-2, C-4, C-5); 170-180 (C-4' + C-5').

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3770- 2590 (m); 1840, 1770, 1732, 1618 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen des GEL und Carbonylgruppen des IA); 1439 (m, δ -(C-H)); 1375 (m, δ -(C-H) -CH₃ der Acetylgruppen und des IA); 1224 (s,); 1074 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1047 (m, ν -(C-O) O-CH₂-C des GEL).

Die spektroskopischen Daten sind von Cop. A2 . Bei Copolymeren mit anderem Saccharidgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der Signale, je nach Zusammensetzung.

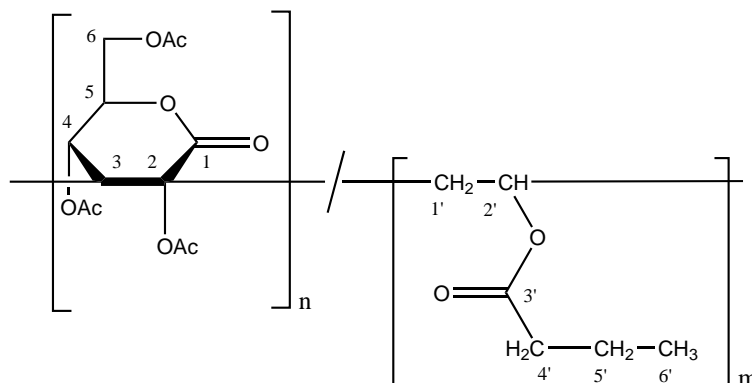
Elementaranalyse: A2. Gef. C: 53,44 H: 4,60

A3. Gef. C: 54,08 H: 5,63

A4. Gef. C: 48,61 H: 5,02

A5. Gef. C: 50,35 H: 4,85

5.4.4 Poly[(GEL)-co-(Vinylbutyrat)]



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0,5-1,2 (3H, H-6'); 1,2-3,8 (16 H, 6 H Methylgruppen H-1', H-4' und H-5' + 9 H, -CH₃ Acetylgruppen + 1 H, Methingruppe C-3); 3,8-6,4 (5 H, 4 H H-4, H-5, H-6 + 1 H, H-2').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13,52 (C-6'); 16-18 (C-5'), 20-23 (3 -CH₃, Acetylgruppen); 35-37 (C-4'); 37-42 (C-1'); 60-75 (C-6 bei 60-63, C-2, C-4, C-2'), 78-80 (C-5); 165-168 (C-1); 168-175 (3 -COO- Acetylgruppen des GEL und -COO- Estergruppe des Vinylbutyrat); C-3 konnte nicht beobachtet werden.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050-2870 (w-m, ν -(C-H)); 1746 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen des GEL und Estergruppe des VBu); 1458, 1434 (w, δ -(C-H)); 1373 (m, δ -(C-H) -CH₃ der Acetylgruppen und des VBu); 1223 (vs, ν -(C-O) Estergruppen und δ -(C-H)); 1167 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1101, 1047 (m, ν -(C-O) O-CH₂-C).

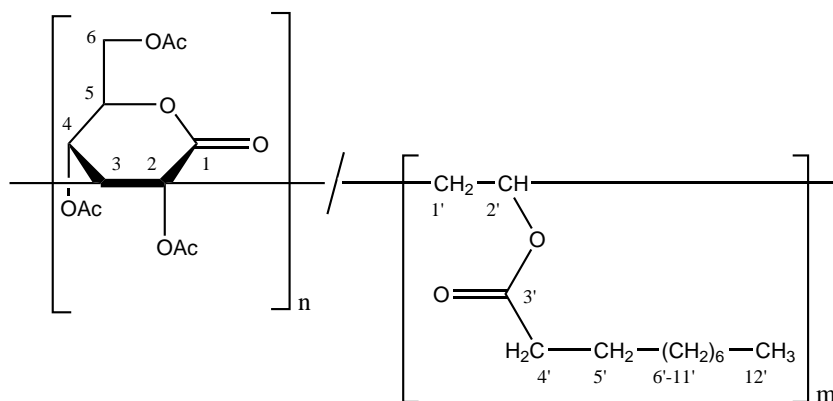
Die spektroskopischen Daten sind vom Cop. B5. Bei Copolymeren mit anderem Saccha-

ridgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der Signale, je nach Zusammensetzung.

Tabelle 5.3: Daten der Copolymere B1-B8

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL, CHCl ₃)
B1	C: 58,58 H: 7,31	—
B2	C: 57,57 H: 6,87	+32,36 (1,57)
B3	C: 56,24 H: 6,65	+36,61 (1,535)
B4	C: 55,92 H: 6,41	+37,82 (1,56)
B5	C: 55,13 H: 6,25	+38,60 (1,57)
B6	C: 54,91 H: 6,00	+38,85 (1,57)
B7	C: 58,46 H: 7,41	+25,84 (1,54)
B8	C: 56,53 H: 6,91	—

5.4.5 Poly[(GEL)-co-(Vinyldecanoat)]



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0,86 (3H, H-12'); 1,2-1,4 (12 H, Methylgruppen, H-6' - H-11'); 1,5-2,4 (15 H, 6 H Methylgruppen H-1', H-4' und H-5' + 9 H, -CH₃ Acetylgruppen); 4,0-5,6 (5 H, 4 H H-4, H-5, H-6 + 1 H, H-2'); H-3 konnte nicht beobachtet werden.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13,76 (C-12'); 20-22 (vielleicht 3 -CH₃, Acetylgruppen); 22,34 (C-11'); 24,43 (C-5'); 28-30 (C-6'-C-9'); 31,57 (C-10'); 33-34 (C-4'); 37-42 (C-1'); 65-68 (C-2'), 171-173 (-COO- Estergruppe des VDe); C-3 konnte nicht beobachtet werden.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3000-2800 (vs, ν -(C-H)); 1739 (s, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen des GEL und Estergruppe des VDe); 1467, 1417 (w, δ -(C-H)); 1377 (w, δ -(C-H) -CH₃ der Acetylgruppen und des VDe); 1245 (m, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H));

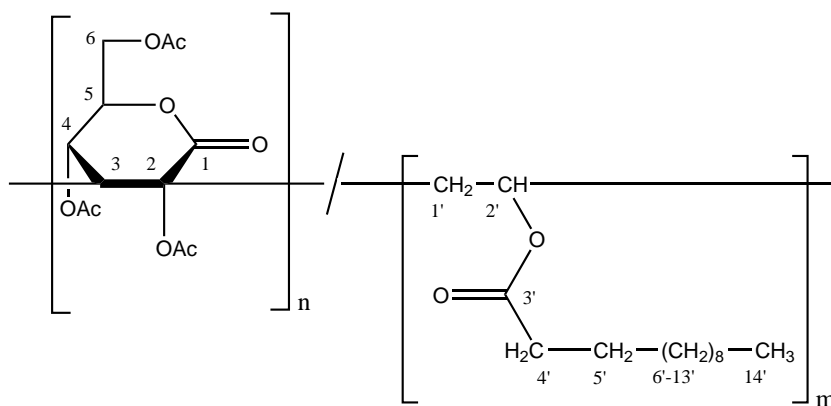
1167 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1113 (m, ν -(O-CH₂-C) des VDe); 1047 (m, ν -(O-CH₂-C) des GEL); 721 (w, δ (CH₂)).

Die spektroskopischen Daten sind vom Cop. C3. Bei Copolymeren mit anderem Saccharidgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich. Wegen des geringen Saccharidgehaltes sind fast nur die Signale des Vinyldecanoats erkennbar.

Tabelle 5.4: Daten der Copolymere C1-C4

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL, CHCl ₃)
C1	C: 70,11 H: 10,64	+6,54 (1,62)
C2	C: 71,09 H: 10,94	—
C3	C: 71,63 H: 11,08	—
C4	C: 72,10 H: 11,17	—

5.4.6 Poly[(GEL)-co-(Vinyllaurat)]



¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0,85-0,9 (3 H, H-14'); 1,1-1,35 (16 H, H-6'- H-13'); 1,45-3,2 (16 H, 6H Methylengruppen H-1'(bei 1,65-2), 4' (bei 1,45-1,65), 5' + 9 H, 3 -CH₃ Acetylgruppen des GEL + 1 H, Ringproton, H-3); 3,9-6,0 (5 H, 2 H Ringprotonen H-4 und H-5 + 2 H Methylengruppe H-6 + 1 H Methingruppe H-3').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14,08 (C-14'); 20-22 (3 -CH₃ Acetylgruppen des GEL); 22,67 (C-13'); 24-26 (C-5'); 29-30 (C-6' - C-11'); 31,91 (C-12'); 33-35 (C-4'); 37-40 (sehr schwach, C-1'); 60-70 (C-2, C-4, C-5, C-6, C-2'); 170-172 (C-3', -COO- Acetylgruppen des GEL); C-3 konnte nicht beobachtet werden.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3000-2800 (vs, ν -(C-H)); 1744 (vs, ν -(C=O)); 1466, 1457, 1437

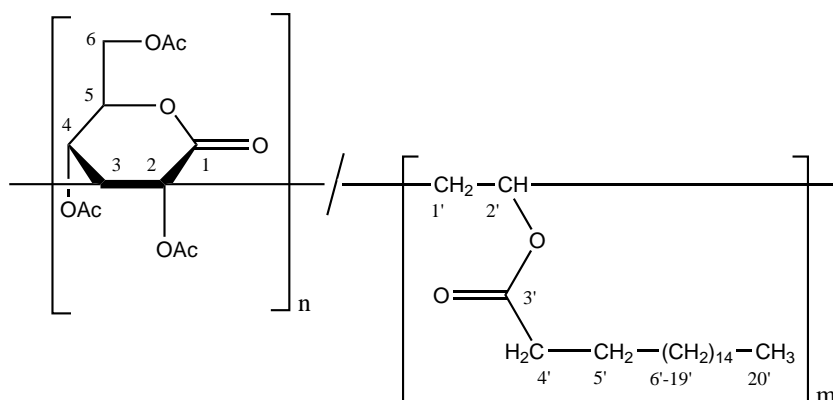
(w, δ -(C-H)); 1370 (w-m, δ -(C-H) -CH₃ der Acetylgruppen und des VLa); 1230 (m, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1163 (w-m, ν -(C-O) OC-O-C); 1114 (w-m, ν -(O-CH₂-C) des VLa); 1049 (w-m, ν -(C-O) des GEL); 721 (w, δ -(CH₂)).

Die spektroskopischen Daten sind vom Cop. D5. Bei Copolymeren mit anderem Saccharidgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der Signale, je nach Zusammensetzung.

Tabelle 5.5: Daten der Copolymere D1-D12

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL, CHCl ₃)
D1	C: 69,62 H: 10,40	+9,91 (1,615)
D2	C: 68,09 H: 9,98	+14,95 (1,980)
D3	C: 67,61 H: 9,87	+16,25 (1,600)
D4	C: 67,36 H: 9,78	+17,54 (1,505)
D5	C: 67,11 H: 9,61	+19,04 (1,670)
D6	C: 64,73 H: 9,02	+25,02 (1,575)
D7	C: 73,10 H: 11,65	+2,54 (1,945)
D8	C: 71,22 H: 11,09	+9,56 (1,945)
D9	C: 70,84 H: 11,21	+15,43 (1,970)
D10	C: 67,62 H: 7,66	+20,00 (1,580)
D11	C: 67,34 H: 4,78	+20,31 (1,615)
D12	C: 68,29 H: 9,96	—

5.4.7 Poly[(GEL)-co-(Vinylstearat)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8-0,9$ (3 H, H-20') ; 1,05-1,4 (28 H, Methylen-
gruppen H-6' - H-19'); 1,4-2,5(15 H, 6 H Methylengruppen H-5', H-1', H-4' + 9 H, 3 -CH₃
Acetylgruppen des GEL); 3,9-5,8 (5 H, 2 H Ringprotonen H-4, H-5 + 2 H, H-6 + 1 H
Methingruppe H-2'); der Signal des H-3 konnte nicht deutlich beobachtet werden und wurde
in dem Signal bei 1,4-2,5 mitberechnet.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,08$ (C-20'); 20-22 (3 -CH₃, Acetylgruppen des
GEL); 22,67 (C-19'); 24-26 (C-5'); 28-30 (C-6' - C-17'); 31,91 (C-18'); 33-35 (C-4'); 60-80
(sehr schwach, C-2', C-6, C-5, C-4, C-2); 168-171 (sehr schwach, -COO- Acetylgruppen des
GEL + C-3').

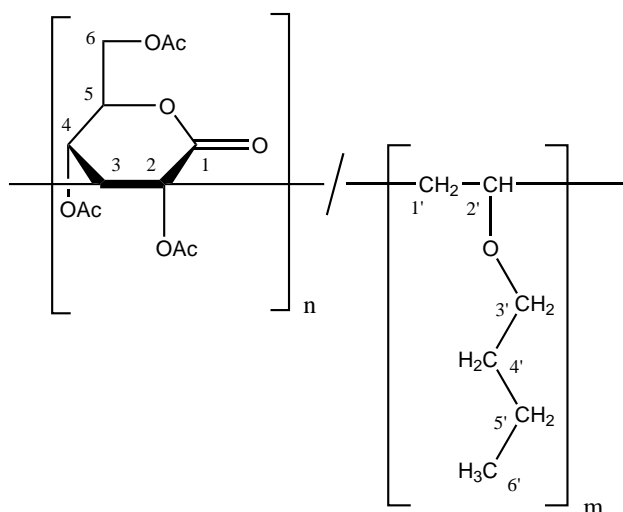
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3000-2800 (vs, ν -(C-H)); 1750(vs, ν -(C=O)); 1468, 1457, 1437,
1417 (m, δ -(C-H)) ; 1372 (m, δ -(C-H) -CH₃ der Acetylgruppen und des VSt); 1235 (s, ν -
(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1164 (m, ν -(C-O) OC-O-C) ; 1116 (m, ν -(O-CH₂-C) des
VSt); 1049 (m, ν -(C-O) des GEL); 721 (w-m, δ -(CH₂)).

Die spektroskopischen Daten sind vom Cop. E5. Bei Copolymeren mit anderem Saccha-
ridgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der
Signale, je nach Zusammensetzung.

Tabelle 5.6: Daten der Copolymere E1-E10

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL, CHCl_3)
E1	C: 73,03 H: 11,28	+10,55 (1,555)
E2	C: 71,19 H: 10,56	+15,45 (1,540)
E3	C: 69,79 H: 10,32	+18,12 (1,545)
E4	C: 68,89 H: 10,23	+19,80 (1,515)
E5	C: 68,03 H: 9,95	+20,83 (1,565)
E6	C: 67,47 H: 9,74	+22,44 (1,515)
E7	C: 73,34 H: 11,71	+11,82 (1,675)
E8	C: 73,14 H: 11,68	+11,26 (1,510)
E9	C: 73,11 H: 11,63	+11,33 (1,500)
E10	C: 72,92 H: 11,50	+10,95 (1,625)

5.4.8 Poly[(GEL)-co-(Butylvinylether)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,7\text{-}1,1$ (3 H, H-6'); 1,1-1,75 (4 H, H-4' und H-5'); 1,75-2,6 (11 H, 9 H -CH₃ Acetylgruppen + 2 H Methylengruppe H-6'); 2,8- 3,9 (4 H, 2 H Methylengruppe H-3' + 1 H Methingruppe H-2' + 1 H, H-3); 4,0-6,0 (4 H, H-4, H-5 + 2 H von H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 13\text{-}16$ (C-6'); 19-20 (C-5'); 20-23 (3 -CH₃, Acetylgruppen); 30-33 (C-1', C-4'); 48-48 (C-3); 60-65 (C-6'); 65-83 (C-2', C-3', C-2, C-4, C-5); 165-168 (C-1); 168-173 (3 -COO-, Acetylgruppen).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050-2870 (w, ν -(C-H)); 1749 (vs, ν -(C=O)); 1435 (w, δ -(C-H)); 1372 (m, δ -(C-H) -CH₃ Acetylgruppen); 1229 (vs, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1153 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1088 (m, ν -(C-O) aliphatischer Ether BVE); 1047 (m, ν -(C-O)).

Stellvertretend für die Copolymere Poly[(GEL)-co-(BVE)] sind hier die spektroskopischen Daten von F2 aufgeführt. Für die anderen Copolymere sind die spektroskopischen Daten mit leichten Verschiebungen der Signale nahezu identisch.

Elementaranalyse: F1. Gef. C 55,38 H 6,42

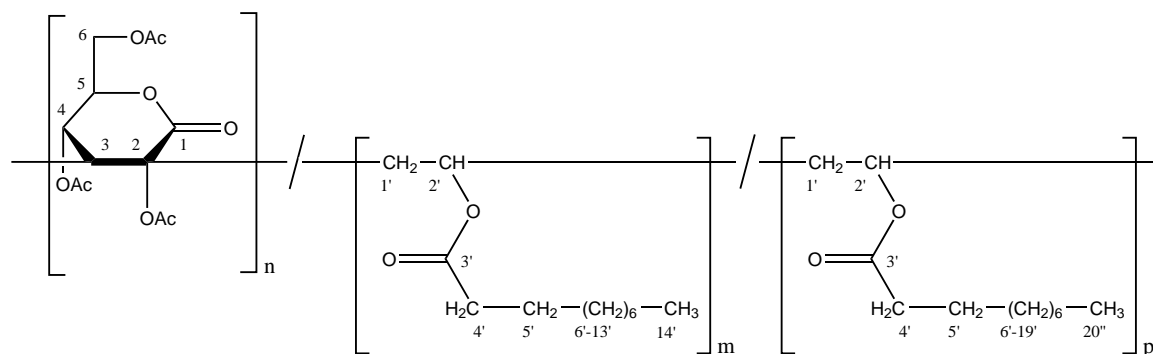
F2. Gef. C 55,11 H 6,43

F3. Gef. C 55,22 H 6,41

F4. Gef. C 55,53 H 6,59

F5. Gef. C 55,22 H 6,53

5.4.9 Poly[(GEL)-(Vinylaurat)-(Vinylstearat)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,85\text{-}0,95$ (6 H, 3 H $-\text{CH}_3$ H-14' + 3 H $-\text{CH}_3$ H-20''); 1,15-1,4 (44 H, 16 H H-6'- H-13' + 28 H, H-6''- H-19''); 1,5 - 3,4 (21 H, 9 H $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen des GEL + 6 H Methylengruppen H-5', H-1', H-4' + 6 H Methylengruppen H-5'', H-1'', H-4'' + 1 H, Ringproton H-3); 3,9-5,8 (6 H, H-4 und H-5 + 2 H von H-6 + H-2' + H-2'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,08$ (C-14' + C-20''); 20-22 (3 $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen des GEL); 22,67 (C-13' + C-19''); 24-26 (C-5' + C-5''); 28-30 (C-6' - C-11' + C-6'' - C-17''); 31,92 (C-12' + C-18''); 33-35 (C-4' + C-4''); 60-70 (C-6 bei 60-63, C-2, C-4, C-2', C-2'' ; 169-173 ($-\text{COO}-$, Acetylgruppen + C-3' + C-3'')).

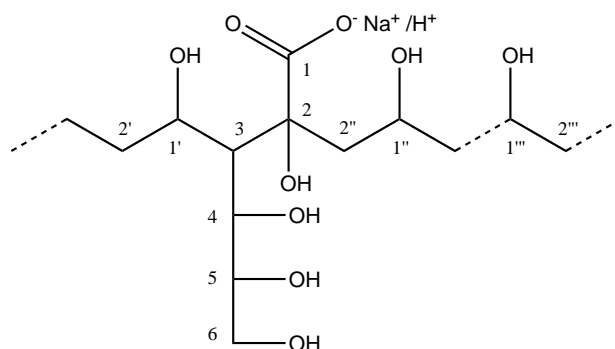
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3000-2850 (vs, ν -(C-H)); 1742 (vs, ν -(C=O)); 1468 (m, δ -(C-H)); 1372 (m, δ -(C-H) $-\text{CH}_3$ der Acetylgruppen und der Vinylesteren); 1236(s, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1175 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1117 (m, ν -(O- CH_2 -C) des VLa und VSt)); 1048 (m, ν -(C-O) des GEL); 721 (w, δ -(CH_2)).

Die spektroskopischen Daten sind von Terp. T4 (NMR) und T3 (FT-IR). Bei Copolymeren mit anderem Saccharidgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der Signale, je nach Zusammensetzung.

Tabelle 5.7: Daten der Terpolymere T1-T4

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL CHCl_3)
T1	C: 71,36 H: 11,11	—
T2	C: 71,17 H: 10,62	+16,54 (1,56)
T3	C: 72,00 H: 11,01	+12,04 (1,545)
T4	C: 69,98 H: 10,33	+13,12 (1,57)

5.4.10 H2 und H3, Hydrolysate der Cop. D9 bzw. D11



Die Hydrolyse der Copolymere D9 und D11 erfolgt in 1N NaOH-Lösung bei Raumtemperatur. Die Copolymere werden als Lösung in Tetrahydrofuran zu der wässrigen Lösung gegeben und über mehrere Tage gerührt. Die Lösung wird neutralisiert, filtriert und durch Dialyse von kleinen Molekülen gereinigt. Die Polymerlösung wird eingengt und gefriergetrocknet. Man erhält einen weißen, watteartigen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O): $\delta = 0,8-2,4$ (4 H, $\text{H-2}' + \text{H-2}''$); $2,4-3,2$ (3 H, $\text{H-2}'' + \text{H-3}$); $3,4-4,5$ (7 H, $\text{H-1}' + \text{H-1}'' + \text{H-1}''' + \text{H-4}$ (bei 3,6) + H-5 (bei 3,8) + H-6 (bei 4,0)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O): $\delta = 43-50$ ($\text{C-2}' + \text{C-2}''$); $64-66$ (C-6); $67-80$ ($\text{C-1}''$, $\text{C-1}'''$, C-4 , C-5 , C-2).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3750-3000 (s, breite Bande, ν -(O-H)); 3000-2850 (m, ν -(C-H)); 1765 (vs, ν -(C=O), Carbonsäure); 1600 (m, ν -(C=O), Carbonsäureanion); 1430 (s, δ -(C-H)); 1215-1000 (m, ν -(C-O), OH-Gruppen von primär, sek., ter. Alkohol).

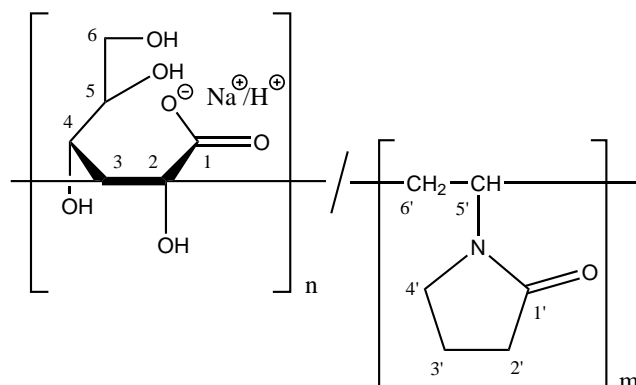
5.4.11 H1, Hydrolysat des Cop. E7

Die Entschüttung erfolgt wie bei 5.4.10 mit dem Unterschied, dass für diesen Fall die Lösung nicht dialysiert, sondern gleich getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O): $\delta = 0,8-2,4$ (4 H, $\text{H-2}' + \text{H-2}''$); $3,4-4,5$ (7 H, $\text{H-1}' + \text{H-1}'' + \text{H-1}''' + \text{H-4}$ (bei 3,6) + H-5 (bei 3,8) + H-6 (bei 4,05)).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3750-3000 (s, breite Bande, ν -(O-H)); 3000-2850 (w, ν -(C-H)); 1766 (m, ν -(C=O), Carbonsäure); 1640-1560 (s, ν -(C=O), Carbonsäureanion + Natriumacetat); 1416 (s, δ -(C-H)); 1215-1000 (m, ν -(C-O), OH-Gruppen von primär, sek., ter. Alkohol).

5.4.12 Hydrolysat [(GEL)-co-(Vinylpyrrolidon)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3OD): $\delta = 0,8-2,8$ (6 H Methylengruppen H-2' , H-3' , H-6'); 2,8-3,5 (7 H, 1 H Ringproton H-3 + 2 H Methylengruppe H-4' + H-5' + H-4 + H-5 + 2 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3OD): $\delta = 18-20$ (C-3'); 30-34 (C-4'); 34-40 (C-6'); 43-45 (C-2'); 45-50 (C-5'); 65-67 (C-6); 67-80 (C-4 , C-5); 170, 175-178 ($-\text{CON-}$, C-1').

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3750-3000 (s, breite Bande, $\nu(\text{O-H})$); 3000-2750 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1766 (vs, $\nu(\text{C=O})$, Carbonsäure); 1599 (s, $\nu(\text{C=O})$, Carbonsäureanion); 1493, 1464, 1441, 1424 (m-s, $\delta(\text{C-H})$); 1291 (s, $\nu(\text{C-O})$); 1230-1000 (m, $\nu(\text{C-O})$, OH-Gruppen von primär, sek., ter. Alkohol).

Elementaranalyse: Gef. C: 48,61 H: 7,11 N: 7,38

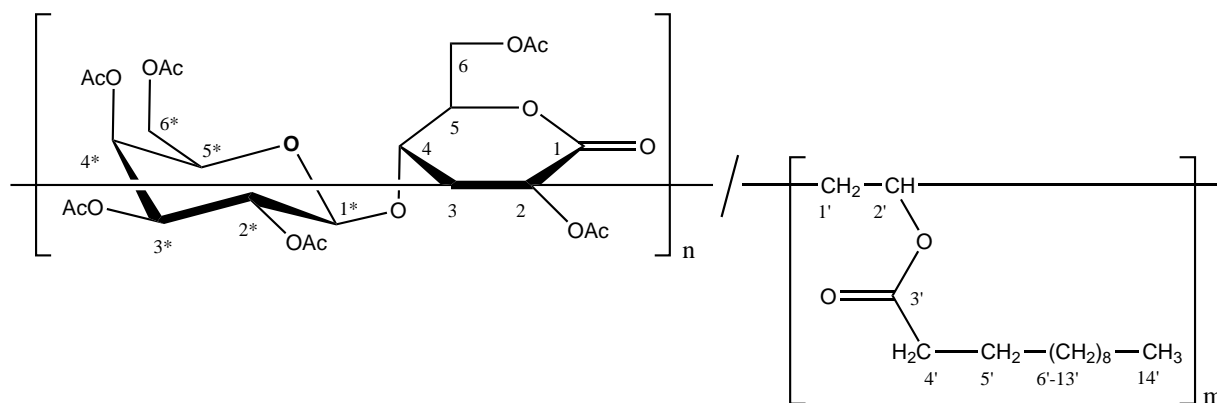
5.5 Copolymere des LL

Tabelle 5.8: Daten der Polymere des LL

Polymer	LL Einsatz	Comonomer Einsatz	Ausbeute [g]	Lsm	Fällung- mittel	Farbe des Polymer
J1	0,972g	VLa 1,529g	1,126	EA	ME	braun
J2	3,247g	VSt 1,754g	0,091	EA	Methanol	weiß
J3	2,068g	BVE 0,362 g	~0,300	EA	DEE:PE	weiß
J4	1,676g	VPy 0,327g	0,030	EA	DEE	gelb
J5	1,128g	VPy 0,874g	0,065	EA	DEE	gelb
J6	1,100g	VLa 3,901g	2,393	Toluol, EA	ME	braun
J7	1,942g	VLa 3,062g	~0,800	Toluol, EA	ME	gelblich
J8	3,144g	VLa 1,858g	0,479	Toluol, EA	Methanol	weiß
J9	3,588g	VLa 1,414g	0,564	Toluol, EA	Methanol	weiß
J10	5,545g	VLa 1,457g	1,256	Toluol, EA	Methanol	weiß

VLa = Vinyl Laurat; VSt = Vinylstearat; BVE = Butylvinylether; VPy = N-Vinylpyrrolidon; DEE = Diethylether; PE = Petrolether; ME = Methoxyethanol; EA = Ethylacetat

5.5.1 Poly[(LL)-co-(Vinyl Laurat)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8-0,95$ (3 H, $-\text{CH}_3$, H-14'); 1,05-1,4 (16 H, H-6'-H-13'); 1,45-3,2 (25 H, 6 H Methylengruppen H-5', H-1', H-4' + 18 H, $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen + 1 H, Ringproton H-3); 3,8-5,8 (12 H, 7 H Ringprotonen H-4, H-5, H-1*, H-2*, H-3*, H-4*, H-5* + 4 H Methylengruppen H-6, H-6* + 1 H Methingruppe H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,06$ (C-14'); 20-22 (6 $-\text{CH}_3$, Acetylgruppen); 22,65 (C-13'), 24-26 (C-5'); 27-32 (C-6' - C-11'); 31,89 (C-12'); 33-36 (C-4'); 63-75 (C-2, C-4, C-5, C-2*, C-3*, C-4*, C-5*, C-2'); 167-174 ($-\text{COO}-$, Acetylgruppen und C-3').

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3000- 2850 (w, ν -(C-H)); 1750 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen); 1467, 1435 (w, δ -(C-H)); 1372 (m, δ -(C-H) $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen); 1230 (vs, ν -(C-O)

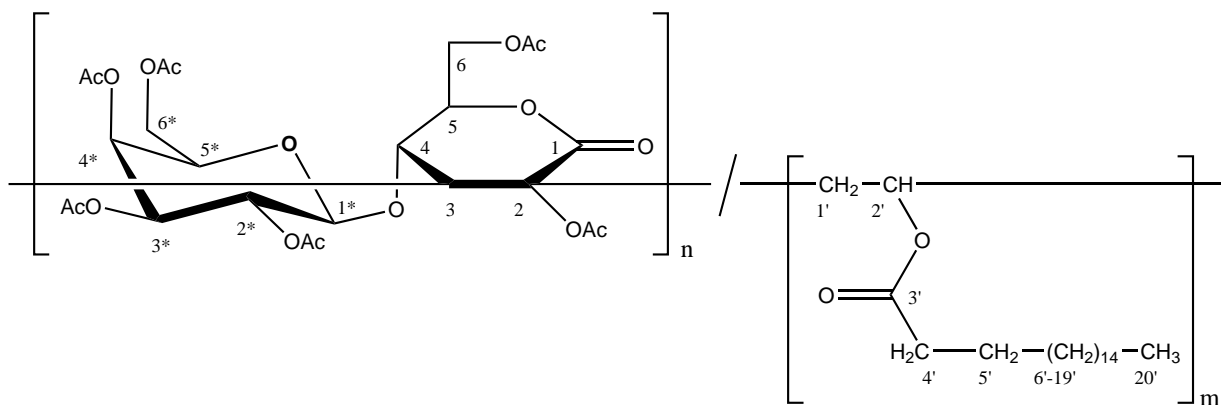
Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1171 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1075, 1051 (m, ν -(C-O)), 721 (w, δ -(CH₂)).

Die spektroskopischen Daten sind vom Cop. J9. Bei Copolymeren mit anderem Saccharidgehalt sind leichte Verschiebungen der Signale möglich und verschiedene Intensitäten der Signale, je nach Zusammensetzung.

Tabelle 5.9: Daten der Copolymere J6-J10

Polymer	Elementaranalyse (gefunden)	$[\alpha]_D^{23}$ [deg·cm ² ·dag ⁻¹] (g/100 mL, CHCl ₃)
J1	C: 69,77 H: 10,73	—
J6	C: 70,52 H: 10,69	+2,38 (1,515)
J7	C: 66,53 H: 9,70	+5,43 (1,510)
J8	C: 63,71 H: 8,85	+8,10 (1,530)
J9	C: 63,24 H: 8,67	+9,11 (1,515)
J10	C: 64,33 H: 9,08	+8,18 (1,515)

5.5.2 Poly[(LL)-co-(Vinylstearat)]



Mit Monomer verunreinigt.

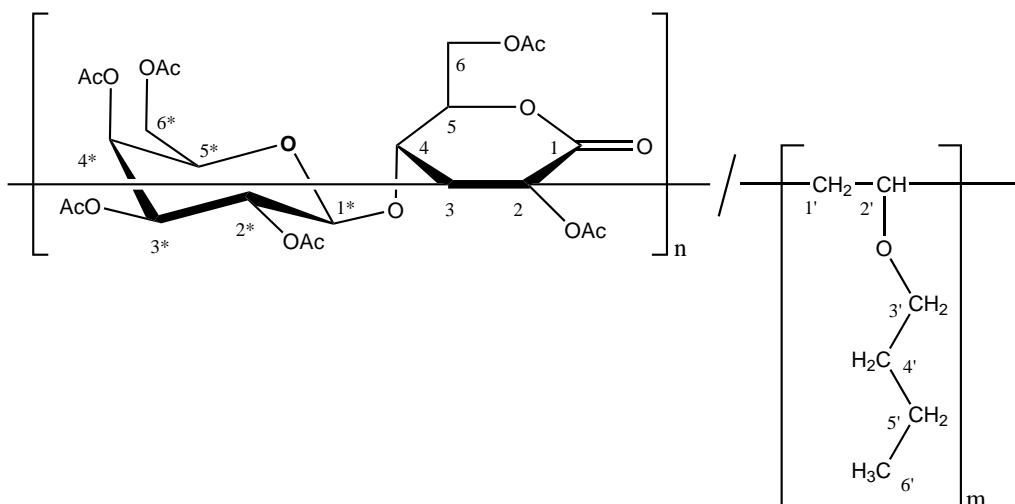
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0,8-0,95 (3 H, -CH₃, H-20'); 1,05-1,4 (28 H, H-6'-H-19'); 1,45-3 (25 H, 6 H Methylengruppen H-5', H-1', H-4' + 18 H, -CH₃ Acetylgruppen + 1 H, Ringproton H-3); 3,8-5,9 (12 H, 7 H Ringprotonen H-4, H-5, H-1*, H-2*, H-3*, H-4*, H-5* + 4 H Methylengruppen H-6, H-6* + 1 H Methingruppe H-2').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14,08 (C-20'); 20-22 (6 -CH₃, Acetylgruppen); 22,65 (C-19'), 24-26 (C-5'); 27-32 (C-6' - C-17'); 31-32 (C-18'); 33-36 (C-4'); 63-75 (C-2, C-4, C-5,

C-2*, C-3*, C-4*, C-5*, C-2'); 167-174 (-COO-, Acetylgruppen und C-3').

Elementaranalyse: Gef. C: 65,05 H: 9,05

5.5.3 Poly[(LL)-co-(Butylvinylether)]



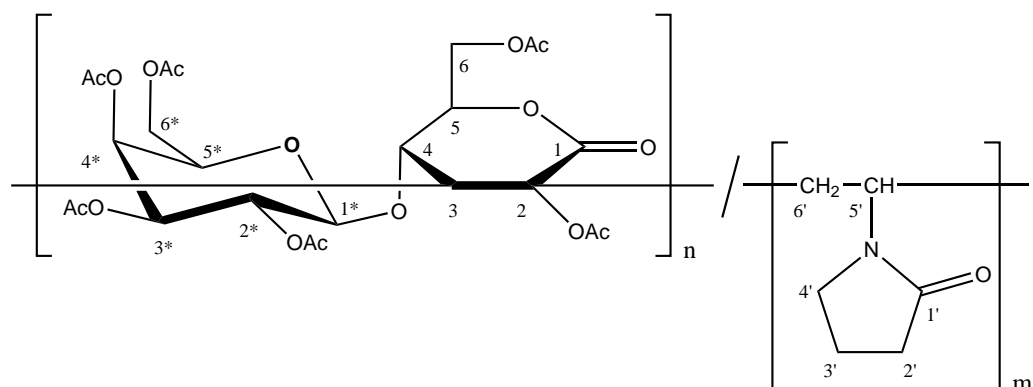
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,7-1,1$ (3 H, H-6'); 1,1-1,7 (4H, H-4', H-5'); 1,7-2,65 (20 H, 18 H -CH₃ Acetylgruppen + 2 H, H-1'); 2,65-5,7 (15 H, 2 H Methylengruppe H-3', 1 H Ringproton H-3 + 7 H Ringprotonen H-4, H-5, H-1*, H-2*, H-3*, H-4*, H-5* + 4 H Methylengruppen H-6, H-6* + 1 H Methingruppe H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 14,1$ (C-6'); 18,5-20 (C-5'); 20-22 (-CH₃, 6 Acetylgruppen); 30-33 (C-1', C-4'), 60-65 (C-6, C-6*); 65-80 (C-3', C-2', C-2, C-4, C-5, C-2*, C-3*, C-4*, C-5*); 167-172 (-COO-, Acetylgruppen).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3000- 2870 (w, ν -(C-H)); 1753 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen); 1435 (w, δ -(C-H)); 1371 (m, δ -(C-H) -CH₃ Acetylgruppen); 1227 (vs, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1135 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1078, 1051 (m, ν -(C-O)).

Elementaranalyse: Gef. C: 53,32 H: 6,26

5.5.4 Poly[(LL)-co-(Vinylpyrrolidon)]



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,2-2,7$ (24 H, 18 H $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen + 6 H, Methylennguppen, H-2', H-3', H-6'); 2,8-5,7 (15 H, 2 H Methylenngruppe H-4' + 1 H Ringproton H-3 + 7 H Ringprotonen H-4, H-5, H-1*, H-2*, H-3*, H-4*, H-5* + 4 H Methylennguppen H-6, H-6* + 1 H Methingruppe H-5').

Wegen kleinen Polymermengen schlechtes Signal/Rauschverhältnis:

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 17-20$ (C-3'); 20-23 (6 $-\text{CH}_3$, Acetylgruppen); 29-33 (C-4'); 40-43 (C-2'); 60-65 (C-6, C-6*); 65-80 (C-2, C-4, C-5, C-2*, C-3*, C-4*, C-5*); 168-172 ($-\text{COO}-$, Acetylgruppen); 173-176 ($-\text{CON}-$, C-1').

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3020- 2870 (w, ν -(C-H)); 1753 (vs, ν -(C=O) Lacton und Acetylgruppen); 1682 (s, ν -(C=O), Amid von VPy Einheit); 1493, 1461 (w, δ -(C-H), VPy Einheit); 1423 (w, δ -(C-H)); 1370 (m, δ -(C-H) $-\text{CH}_3$ Acetylgruppen); 1223 (s, ν -(C-O) Acetylgruppen und δ -(C-H)); 1174 (m, ν -(C-O) OC-O-C); 1073, 1050 (s, ν -(C-O)); 754 (w, δ -(CH_2)).

Elementaranalyse: J4: Gef. C: 52,63 H: 5,88 N: 3,00

J5: Gef. C: 53,05 H: 6,23 N: 4,18

Kapitel 6

Anhang

Bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach der Methode von Kelen-Tüdös stimmten die Regressionsgeraden zum Teil schlecht mit den Messwerten überein. Ein Grund dafür ist die Abwesenheit der Homopolymerisationsfähigkeit des GELs und des LLs, die zu Schwierigkeiten bei der Copolymerisation mit überwiegendem Saccharidanteil führt. Zum Vergleich mit den Methoden von Fineman-Ross und Kelen-Tüdös wurden auch die Copolymerisationsparameter durch eine nicht-lineare Methode nach kleinsten Fehler-Quadraten berechnet. Als Startwerte wurden die Mittelwerte der Copolymerisationsparameter aus den anderen beiden Methoden angewendet. Dabei waren die Lösungen sehr stabil, d.h. es war keine Abhängigkeit der Lösung von vernünftig gewählten Startwerten erkennbar. Eine solche Methode wurde von Tidwell und Mortimer beschrieben ([108, 109]). Dafür wird folgende Formel benötigt:

$$G^j = G(M_2; r_1^j r_2^j) = \frac{(r_2^j M_2^2 + M_2 M_1)}{(r_2^j M_2^2 + 2M_2 M_1 + r_1^j M_1^2)} \quad (6.1)$$

m_1 = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Copolymer

m_2 = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Copolymer

M_1 = molarer Anteil des Monomeren M_1 [mol-%] im Ausgangsgemisch

M_2 = molarer Anteil des Monomeren M_2 [mol-%] im Ausgangsgemisch

$$m_{2i} = G_i^j + \frac{\delta G_i^j}{\delta r_1(r_1^0 - r_1^j)} + \frac{\delta G_i^j}{\delta r_2(r_2^0 - r_2^j)} + \epsilon_i \quad (6.2)$$

$$d_i = m_{2i} - G_i^j = \beta_1 \frac{\delta G_i^j}{\delta r_1} + \beta_2 \frac{\delta G_i^j}{\delta r_2} + \epsilon_i \quad (6.3)$$

Tabelle 6.1: Vergleich Copolymerisationsparamter, erhalten mit verschiedenen Methoden

System		FR	KT	TM o.N.	$(\Sigma(d_i)^2)$	TM m.N.	$(\Sigma(d_i)^2)$
GEL / VBu	r_{GEL}	0,07	0,03	0,05	(0,0021)	—	(—)
	r_{VBu}	0,43	0,40	0,41		—	
GEL / VLa	r_{GEL}	-0,58	-0,48	-0,20	(0,0064)	0	(0,0155)
	r_{VLa}	0,86	0,84	1,36		2,02	
GEL / VSt	r_{GEL}	-0,51	-0,45	-0,26	(0,0073)	0	(0,0281)
	r_{VSt}	0,69	0,62	0,90		1,51	
LL / VLa	r_{GEL}	-0,31	-0,32	-0,36	(0,0020)	0	(0,0117)
	r_{VLa}	1,21	1,22	1,11		2,27	

a) FR = Fineman-Ross; KT = Kelen-Tüdös; TM o.N. = Tidwell-Mortimer Methode ohne Nebenbedingung $r \geq 0$; TM m.N. = Tidwell-Mortimer Methode mit Nebenbedingung $r \geq 0$. b) VBu = Vinylbutyrat; VLa = Vinyllaurat; VSt = Vinylstearat.

Hierbei sind die r^0 -Werte unbekannte Erwartungswerte, die r^j -Werte die j te Schätzung der Erwartungswerte. Die Funktion G_i^j ist damit die j te Schätzung von m_{2i} , wobei der Index i das i te Experiment bezeichnet. Die r^j -Werte werden mit Hilfe des Programms Excel modifiziert, bis $\Sigma(d_i)^2$ den kleinsten Wert annimmt. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit denen durch die linearen Methoden berechneten r -Werte in Tabelle 6.1 eingetragen.

Die Berechnung nach Tidwell-Mortimer wurde mit und ohne die Nebenbedingung $r \geq 0$ durchgeführt. Für den Fall ohne Nebenbedingung erhält man ebenfalls für die Saccharidderivate negative Werte bei den Systemen GEL / VLa, GEL / VSt und LL / VLa. Die r -Werte der Vinylester in den Systemen mit GEL sind größer als die durch linearisierte Methoden erhaltene. Für die Berechnung mit Nebenbedingung $r \geq 0$ werden noch größere Werte für die Copolymerisationsparameter der Vinylester erhalten, die Fehlerquadratsumme $\Sigma(d_i)^2$ ist größer als im Fall ohne Nebenbedingung. Sehr ähnliche Ergebnisse wurden für das System GEL / VBu mit allen Methoden erhalten. Für dieses System stimmt auch gut das berechnete Copolymerisationsdiagramm mit den experimentellen Werten überein. Für die anderen Systeme passen sich besser die Kurven aus der Berechnung ohne Nebenbedingungen (also mit negative Werte für r_{GEL}) den experimentellen Werten an. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.1 wieder gegeben.

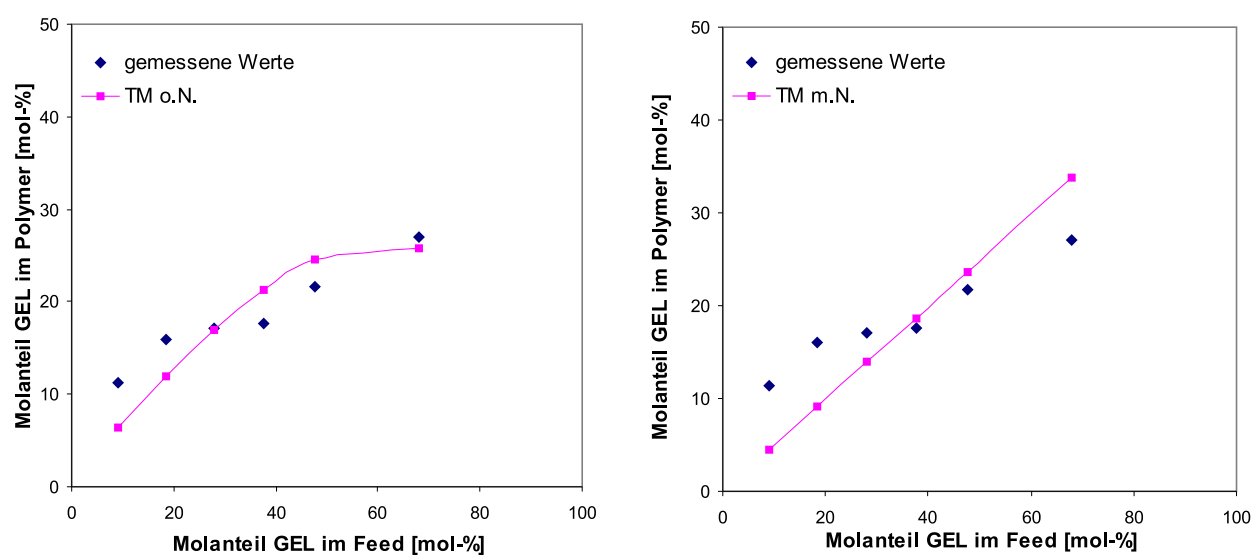


Abbildung 6.1: Vergleich der Berechnungen nach Tidwell-Mortimer ohne (TM o.N.) und mit Nebenbedingung (TM m.N.) $r_{GEL} \geq 0$

Literaturverzeichnis

- [1] H. Zoebelein (ed.), *Dictionary of Renewable Resources*, VCH, Weinheim (1997)
- [2] Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V., *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen-Stand 19.08.2003*, www.vke.de (2003)
- [3] K. Buchholz, E. Stoppok, R. K. Matalla, and K. D. Jördening, *Enzymatic Sucrose Modification and Saccharide Synthesis*, no. 7 in Carbohydrates as Organic Raw Materials, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991)
- [4] K. Buchholz, S. Warn, B. Skeries, S. Wick, and E. J. Yaacoub, *Synthesis of new 'Saccharide polymers' from unsaturated monosaccharides*, no. 9 in Carbohydrates as Organic Raw Materials, vol. III, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [5] E. J. Yaacoub, Res. Adv. in Macromolecules pp. 169–186 (2000)
- [6] E. J. Yaacoub, S. Wick, and K. Buchholz, Macromol. Chem. Phys. **196**, 3155 (1995)
- [7] S. Wick and E. J. Yaacoub, Macromol. Chem. Phys. **201**, 93 (2000)
- [8] E. J. Yaacoub, B. Skeries, and K. Buchholz, Macromol. Chem. Phys. **198**, 899 (1997)
- [9] A. Glümer and E. J. Yaacoub, Macromol. Chem. Phys. **201**, 1521 (2000)
- [10] A. Glümer, B. D. Skeries, and K. Buchholz, Macromol. Chem. Phys. **205**, 73 (2004)
- [11] U. Koch and E. J. Yaacoub, J. Polym. Sci. **41**, 788 (2003)
- [12] O. Deppe, M. Subat, and E. J. Yaacoub, Polym. Adv. Technol. **14**, 409 (2003)
- [13] J. Klein and B. Skeries, *Technologie-orientierte Optimierung der Synthese von Vinylsaccharid-Monomeren und Polymeren*, Nachwachsende Rohstoffe, vol.18, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster (2001)

- [14] K. Buchholz, B. D. Skeries, and E. J. Yaacoub, *Neue Saccharid-Polymere durch radikalische Polymerisation ungesättigter Monosaccharide*, Perspektiven nachwachsende Rohstoffe in der Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [15] A. Glümer, *Synthese und radikalische Homo- und Copolymerisation von Saccharidderivaten auf Basis von Fructose und Glucose*, Ph.D. thesis, TU Braunschweig, www.dissertation.de (2000)
- [16] B. D. Skeries, *Synthese und radikalische Homo- sowie Copolymerisation enolischer Glucosederivate*, Ph.D. thesis, TU Braunschweig (1999)
- [17] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig (1997)
- [18] H. G. Elias, *Makromoleküle, Grundlagen: Struktur-Synthese-Eigenschaften*, vol. 1, Hthig & Wepf Verlag, Basel, 5 edn. (1990)
- [19] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Publ., New York, 2 edn. (1981)
- [20] D. A. Tirrell, *Copolymer Composition*, vol. 3 of *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford (1989)
- [21] M. Finemann and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **V**, 259 (1950)
- [22] T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A(9)**, 1 (1975)
- [23] F. Tüdös, T. Kelen, T. Földes-Berezsnich, and B. Turcsányi, *J. Makromol. Sci.-Chem.* **A10**, 1513 (1976)
- [24] D. Braun, W. K. Czerwinski, R. Bednarski, T. Kelen, and F. Tüdös, *Makromol. Chem.* **193**, 465 (1992)
- [25] R. C. McFarlane, P. M. Reilly, and K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci.* **18**, 251 (1980)
- [26] V. D. Meer, H. N. Linssen, and A. German, *J. Polym. Sci.-Chem.* **16**, 2915 (1978)
- [27] F. L. M. Hautus, H. N. Linssen, and A. L. German, *J. Polym. Sci.* **22**, 3487 (1984)
- [28] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, vol. 1, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988)
- [29] T. Alfrey and C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (19)

- [30] C. C. Price, J. Polym. Sci. **3**, 772 (1948)
- [31] R. Z. Greenley, J. Macromol. Sci. -Chem. **A9**, 505 (1975)
- [32] R. Z. Greenley, J. Macromol. Sci.-Chem. **A14**, 427 (1980)
- [33] H. C. Brown, J. H. Brewster, and H. Shetcher, J. Am. Chem. Soc. **76**, 467 (1954)
- [34] H. C. Brown, J. H. Brewster, and H. Shetcher, J. Org. Chem. **22**, 439 (1957)
- [35] R. D. Turner and R. H. Garner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1424 (1958)
- [36] M. Scholz and H. J. Kohler, Tetrahedron **25** (1969)
- [37] J. Kiss, Carbohydr. Res. **11**, 579 (1969)
- [38] J. Kiss and K. Noack, Carbohydr. Res. **16**, 245 (1971)
- [39] J. Kiss, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **29**, 229 (1974)
- [40] W. J. Bailey, *Ring-Opening Polymerization*, vol. 3 of *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford (1989)
- [41] H. O. Kalinowski, S. Berger, and S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1984)
- [42] W. Klöpffer, *Introduction to polymer spectroscopy*, vol. 7 of *Polymers/Properties and Application*, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [43] J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (1980)
- [44] H. Friedbolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley- VCH Verlag, Weinheim, 3 edn. (1998)
- [45] J. K. M. Sanders and B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy, A Guide for Chemists*, Oxford University Press, New York (1987)
- [46] K. Matsuzaki, T. Uryu, and T. Asakura, *NMR Spectroscopy and Stereoregularity of Polymers*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo (1996)
- [47] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4 edn. (1991)

- [48] ***, *BIO RAD-FTS 155 und FTS 165 Spektrometer Handbuch*, Bio-Rad Laboratories GmbH, Krefeld (1994)
- [49] D. Cambell and J. White, *Polymer Characterization- Physical Techniques*, Chapman and Hall, London (1989)
- [50] H. Günzlerans and H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim, 3 edn. (1996)
- [51] B. Tieke, *Makromolekulre Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1997)
- [52] F. Ciardelli, *Optical Activity*, vol. 1 of *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford (1989)
- [53] E. L. Eliel and S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1994)
- [54] ***, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16 edn. (1986)
- [55] D. Braun, H. Cherdron, and H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [56] K. F. Arndt and G. Müller, *Polymercharakterisierung*, Carl Hanser Verlag, München (1996)
- [57] Wyatt Technologie Deutschland GMBH, *GPC-LS Kopplung: Grundlagen und Praxis*, Seminar (2002)
- [58] B. J. Hunt and S. R. Holding, *Size exclusion chromatography*, Blackie and Son Ltd., London (1989)
- [59] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley & Sons, New York, 3 edn. (1989)
- [60] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, vol. 3, E.Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988)
- [61] G. Höhne, W. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [62] V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, Munich (1994)

- [63] D. B. Boyd, *Molecular Modelling*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., <http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/index.html>, 7 edn. (2002)
- [64] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Longman, Singapore, 1 edn. (1997)
- [65] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner Studienbücher: Chemie, Teubner, Stuttgart, 2 edn. (1997)
- [66] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1994)
- [67] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e. V., *Kleben/Klebstoffe*, vol. 27 of *Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie* (2001)
- [68] R. Quack and C. Yaacoub, *Klebstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen*, Franz-Patatz-Zentrum, Braunschweig (1998)
- [69] G. Habenicht, *Kleben-Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, 3 edn. (1997)
- [70] G. Gierenz and W. Karmann, *Adhesives and Adhesive Tapes*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2001)
- [71] *Klebstoffe und Dichtungsmassen*, vol. 14 of *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4 edn. (1977)
- [72] O. Häusler, *Struktur und Klebrigkeit wärriger Cyclodextrinlösungen und ihre Modifizierung*, Ph.D. thesis, Universität Marburg/ Lahn (1993)
- [73] C. R. Nelson and J. S. Gratzl, *Carbohydr. Res.* **60**, 267 (1978)
- [74] D. M. Mackie and A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **24**, 67 (1972)
- [75] G. M. Cree, D. W. Mackie, and A. S. Perlin, *Can. J. Chem.* **47**, 511 (1969)
- [76] R. M. Lederkremer and O. Varela, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **50**, 125 (1994)
- [77] F. W. Lichtenhaler, *Pure & Appl. Chem.* **50**, 1343 (1978)
- [78] B. Skeries, *Persönliche Mitteilung*, Tech. rep., TU Braunschweig (2002)
- [79] Die Lactobionsäure wurde von Firma Solvay Deutschland GmbH Hannover zur Verfügung gestellt.

- [80] R. Z. Greenley, *Q and e Values for Free radical Copolymerizations of Vinyl Monomers and Telogens*, Polymer Handbook, J. Wiley & Sons, New York, 3 edn. (1989)
- [81] J. A. Wallach and S. J. Huang, Polymer Preprints **40**, 531 (1999)
- [82] C. Rüdiger, *Synthesen und Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Itaconsäurederivaten*, Ph.D. thesis, Universität Gesamthochschule Wuppertal (1999)
- [83] J. Drougas and R. L. Guile, J. Polym. Sci. **55**, 295 (1961)
- [84] A. F. Miles and J. M. G. Cowie, Eur. Polym. J. **27**, 165 (1991)
- [85] M. M. Sharabash and R. L. Guile, J. Macromol. Sci.-Chem **A10**, 1039 (1976)
- [86] E. Leonard, *Vinyl and Diene Monomers*, vol. XXIV of *High Polymers*, Wiley-interscience (1970)
- [87] R. Weissgerber, K. Marquardt, P. Ball, M. Selig, and F. Stallbauer, U.S. US 4,997,879 (Cl. 524-823; C08L33/00) **Chem. Abstr.**, **1991**, **115:73277y** (05 Mar 1991)
- [88] M. Ando, Y. Tokunaga, T. Yamanaka, and K. Hikosaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,199,128 [96,199,128](Cl. C09J131/02) **Chem. Abstr.**, **1996**, **125:250018u** (24 Jan 1995)
- [89] W. Huster, M. Krell, and J. Fischer, Ger. Offen. DE 4,116,168 (Cl. C08F218/04) **Chem. Abstr.**, **1994**, **120:108716y** (17 Jun 1993)
- [90] H. Eck, G. Fleischmann, and K. Wierer, Ger. Offen. DE 4,242,781 (Cl. C08F18/04) **Chem. Abstr.**, **1995**, **122:57465x** (23 Jun 1994)
- [91] W. Starck and F. Winkler, *Polyvinylester*, vol. 14 of *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 3 edn. (1963)
- [92] E. F. Jordan, D. W. Feldeisen, and A. N. Wrigley, J. Polym. Sci. A-1 **9**, 1835 (1971)
- [93] E. F. Jordan, B. Artymshyn, A. Specca, and A. N. Wrigley, J. Polym. Sci. A-1 **9**, 3349 (1971)
- [94] E. F. Jordan, J. Polym. Sci. A-1 **9**, 3367 (1971)
- [95] E. F. Jordan, G. R. Riser, B. Artymshyn, J. W. Pensabene, and A. N. Wrigley, J. Polym. Sci A-2 **10**, 1657 (1972)
- [96] E. F. Jordan, J. Polym. Sci. Chem. Ed. **10**, 3347 (1972)

- [97] S. A. Greenberg and T. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954)
- [98] *Zusammenarbeit mit AK Prof. Herges, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel* (2000-2003)
- [99] A. Wiegand, *Bericht*, Tech. rep., TU Braunschweig (2002)
- [100] E. D. Klug, *Sodium carboxymethylcellulose*, vol. 3 of *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publ. (1965)
- [101] N. M. Bikales and L. Segal (eds.), *Cellulose and Cellulose Derivatives*, vol. V, Part 5 of *High Polymers*, Wiley-Interscience, New York (1971)
- [102] H. Hustede, *Gluconic Acid*, vol. A12 of *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, 5 edn. (1989)
- [103] <http://www.sigmaaldrich.com> (2003)
- [104] W. S. Port, J. E. Hansen, J. E. F. Jordan, T. J. Dietz, and D. Swern, J. Polym. Sci. **VII**, 207 (1950)
- [105] T. K. Kern GmbH, [http : //www.kern – gmbh.de/index_glossar.html](http://www.kern-gmbh.de/index_glossar.html) (1995-2003)
- [106] O. Horn, *Vinylverbindungen*, vol. 18 of *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 3 edn. (1967)
- [107] G. Roscher, *Vinyl Esters*, vol. A27 of *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, 5 edn. (1996)
- [108] A. E. Hamielec, J. F. Macgregor, and A. Penlidis, *Copolymerization*, vol. 3 of *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford (1989)
- [109] P. Tidwell and G. Mortimer, J. Polym. Sci. Part A **3**, 369 (1965)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische Chemie, Abteilung Technologie der Kohlenhydrate der Technischen Universität Braunschweig. Allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für die freundliche Unterstützung und das gute Arbeitsklima recht herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Buchholz, der diese Arbeit mit der interessanten Aufgabenstellung betreute und die finanziellen und apparativen Mittel zur Verfügung stellte. Zahlreiche Diskussionen haben sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. Anke Glümer, die mich in der Welt der Polymere eingeführt hat, sowie bei Herrn Dr. Bernard Skeries, für die vielen Diskussionen und für die Überlassung der Verbindung **5**, bedanken.

Ein besonderer Dank gilt:

- Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahmen der NMR-Spektren.
- Herrn Dr. Till Beuerle für die Aufnahme der Massenspektren.
- Frau Dipl.-Chem. Antje Gonera und Herrn Dipl.-Chem. Wulff Niedner vom Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig und Herrn Dipl.-Chem. Jörg Kupka von der Abt. Reaktionskinetik des Instituts für Technische Chemie für die Durchführung der Gaschromatographiemessungen.
- Den Mitarbeiterinnen des Instituts für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Frau Ursula Jahn vom Institut für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig, Herrn Dr. Dirk Grunwald vom Fraunhofer-Institut für Holzforschung und Herrn Dipl.-Ing. Ingmar Bialuch vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik für die Unterstützung bei den Klebstoffmessungen.
- Frau Dipl.-Chem. Sandra Horstmann aus der Abt. Makromolekulare Stoffe und Frau Juliane Schildt vom Institut für Pharmazeutische Technologie für die Aufnahme der TGA-Messungen.
- Frau Dipl.-Phys. Ana-Maria Carsteanu vom Institut für Halbleiterphysik und Optik für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei Michael, bei meiner Familie und bei meinen Freunden bedanken, die mich mit viel Verständnis unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Daniela Marutzky geb. Boltres
Geburtsdatum: 13.11.1975
Geburtsort: Târgoviște, Rumänien
Staatsangehörigkeit: rumänisch
Familienstand: verheiratet

Schulausbildung:

1981-1990 Grundschole Nr. 3 Moreni, Rumänien
1990-1994 Gymnasium Nr. 1 Moreni, Rumänien
Juni 1994 Abitur

Studium:

1994-1998 Studium der Chemie an der Universität Bukarest, Rumänien
Thema der Diplomarbeit: "Charge-transfer Spektren für komplexe Verbindungen der Eisen (III) und Ruthenium (III)"
Betreuer: Conf. Dr. T. Roșu
Diplomprüfung: Juni 1998
1998-2000 Masterstudium "Koordinative Chemie" an der Universität Bukarest
Okt. 1999 - Juli 2000: Aufenthalt an der Technischen Universität Braunschweig durch Sokrates-Programm
Thema der Masterarbeit: "1-Oxophosphindolin-Related-Colorants"
Betreuer: Prof. Dr. Wolf-Walther du Mont
Masterprüfung: Sept. 2000
Nov. 2000 - Dez. 2003 Anfertigung der Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. K. Buchholz am Abt. für Technologie der Kohlenhydrate an der TU Braunschweig
Nov. 2000 - Aug. 2003 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig